

PERIODICAL ROOM  
GENERAL LIBRARY  
UNIV. OF MICH.

# ANNALEN DER PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH  
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,  
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 74 HEFT 2  
DER GANZEN REIHE 370. BANDES 2. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1924 erscheinen Bd. 73, 74 u. 75 à 8 Hefte.*

*Preis von Band 74 für Deutschland Goldmark 20.—; England £ 1—;*

*Holland fl. 11.50; Schweiz Fr. 25.—, U.S.A. \$ 4.50.*

*Ausgegeben im Mai 1924.*

# Inhalt.

	Seite
1. Hans Schiller. Über die elektromotorischen Eigenschaften der Gläser . . . . .	105
2. Rudolf Tomaschek. Über Aberration und Absolutbewegung . . . . .	136
3. Richard Vieweg. Über Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen . . . . .	146
4. K. Försterling. Über die Reflexion und Brechung elektrischer Wellen am geschichteten Medium . . . . .	171
5. K. Försterling. Hautwirkung in Röhren . . . . .	176
6. Max Wien. Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von Hrn. Försterling „Über die Hautwirkung in Röhren“. . . . .	186

---

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1

n  
V  
r  
R

z

s

N

d

a

M

G

b

u

v

R

h

s

d

W

so

v

z

g

zu

-

S

S

mo  
Ven  
rüh  
Kri

zäh  
sch  
Nat  
die  
ama  
Me  
Gla  
bez  
uns  
von  
Rei  
hall  
sind  
der  
Wa  
sche  
vera  
nitie  
gefu  
zuer

So.

S. 36

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 74.

### 1. *Über die elektromotorischen Eigenschaften der Gläser; von Hans Schiller.*

#### Einleitung.

Man kann im wesentlichen zwei Gruppen von elektromotorischen Kräften unterscheiden, die für das elektrische Verhalten der Gläser von Wichtigkeit sind, nämlich die berührungselektrischen Erscheinungen und die elektromotorischen Kräfte der Polarisierung.

In die eine kann man alle jene elektromotorischen Kräfte zählen, die bei Berührung von Glasoberflächen mit verschiedenen Materialien, seien sie nun fester oder flüssiger Natur, entstehen. Hierzu gehören unter anderem jene Kräfte, die bei Berührung von Glas mit Amalgamen, vor allem Natriumamalgam, auftreten. Diese Erscheinungen wurden von G. Meyer<sup>1)</sup> untersucht, der die Kette: verdünntes Na-Amalgam-Glas-konzentrierteres Na-Amalgam als Konzentrationskette in bezug auf das Natriumion auffaßte. An dieser Stelle interessieren uns aber vor allem die elektromotorischen Kräfte an der Grenze von Glas und wässriger Lösung. Auch hierüber liegen eine Reihe älterer Arbeiten vor, von denen ich der Vollständigkeit halber die wichtigsten zitieren will.<sup>2)</sup> Von neueren Arbeiten sind zu erwähnen die Untersuchungen von Max Cremer<sup>3)</sup>, der das Glas als eine in bezug auf das Na-Ion semipermeable Wand auffaßte, eine Anschauung, die die beobachteten Erscheinungen nur gezwungen erklären könnte; Cremer selbst versucht gar nicht eine genauere Anwendung seiner in der zitierten Arbeit entwickelten Theorien auf die von ihm bei Glas gefundenen Versuchsergebnisse. Eine allgemeine Theorie gab zuerst Haber<sup>4)</sup> auf Grund von gemeinsam mit Klemensiewicz-

1) G. Meyer, Wied. Ann. 40. S. 244. 1890.

2) Buff, Liebigs Ann. 90. S. 289. 1857; W. Thomson, Proc. Roy. Soc. 23. S. 463. 1875; W. Giese, Wied. Ann. 9. S. 205. 1880.

3) M. Cremer, Zeitschr. f. Biologie. Neue Folge. 29. S. 562. 1908.

4) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Zeitschr. phys. Chem. 67. S. 385. 1909.

durchgeführten Versuchen. Haber und Klemensiewicz untersuchten die Änderungen der elektromotorischen Kräfte an Glasoberflächen beim Übergang von alkalischer zu saurer Lösung bzw. umgekehrt. Die Erklärung dieser Potentialdifferenz ist nach der Auffassung von Haber darin gegeben, daß das Glas an der Oberfläche quillt und die oberflächliche Quellschicht als „feste Wasserphase“ aufgefaßt werden kann, d. h., daß die in der Oberfläche vorhandenen  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen von konstanter Konzentration und unbeweglich sind. Eine solche Wasserphase muß sich aber Änderungen der  $H^-$  und  $OH^-$ -Ionenkonzentration gegenüber nach der von Haber entwickelten Theorie der „Grenzphasenkräfte“ wie eine metallische Wasserstoffelektrode von bestimmtem Lösungsdruck verhalten. Andere Ionen in der Lösung wären nur insofern von Einfluß, als sie die Wasserstoffionenkonzentration verändern. Sind die  $H^-$  und  $OH^-$ -Ionen in der Oberflächenschicht nicht gänzlich unbeweglich, und ist das Produkt ihrer Konzentrationen nicht konstant, dann erscheint der Gang der elektromotorischen Kraft beim Übergang alkalisch sauer gegenüber dem einer metallischen Wasserstoffelektrode verkleinert. Freundlich und Rona<sup>1)</sup> fanden bei Wiederholung der Versuche von Haber und Klemensiewicz bei den von ihnen untersuchten Gläsern eine Bestätigung der Haberschen Anschauung. Auch eine Arbeit von Hughes<sup>2)</sup> führt nicht wesentlich über die Ergebnisse von Haber und Klemensiewicz hinaus.

Von einer anderen Ansicht dagegen ging K. Horovitz bei Versuchen aus, die ich gemeinsam mit ihm durchführte. Neben dem Einfluß der  $H^-$ -Ionen untersuchten wir noch den Einfluß einer Reihe anderer Ionen auf die elektromotorischen Kräfte an Glasoberflächen. Die von K. Horovitz<sup>3)</sup> gegebene Deutung der gefundenen Ergebnisse umfaßt folgende Hauptpunkte:

1. Die Gläser sind feste Elektrolyte<sup>4)</sup>, in denen die Na-(Alkali)-Ionen vorwiegend die Leitung besorgen. Sie müssen

1) H. Freundlich u. P. Rona, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1920. S. 397.

2) W. S. Hughes, Journ. Amer. Chem. Soc. 44. S. 2860. 1922.

3) K. Horovitz, Zeitschr. f. Physik 15. S. 369. 1923.

4) Untersuchungen von E. Warburg, Wied. Ann. 21. S. 622. 1884 und einer Reihe anderer Forscher.

sich also nach der von Haber<sup>1)</sup> entwickelten Theorie der festen Elektrolyte, falls keine störenden Nebeneffekte vorhanden sind, wie metallische Natrium- (Alkali-) Elektroden verhalten.<sup>2)</sup>

2. Neben den Na-Ionen enthalten aber die verschiedenen Gläser noch eine Reihe anderer Metallionen. Man wird den Gläsern also nicht eine einfache Elektrodenfunktion<sup>3)</sup> zuschreiben dürfen, sondern muß sie als *Mischelektrode* auffassen. In diesem Falle muß aber die Gleichgewichtsbedingung für sämtliche Ionenarten erfüllt sein. Für die elektromotorische Kraft gilt daher die Gleichung:

$$E = - RT \ln \frac{K_1}{c_1} = - RT \ln \frac{K_2}{c_2} = \dots,$$

wobei aber „die Lösungsdrucke“  $K_1$  bzw.  $K_2$  in der festen Phase mit der Ionenkonzentration in der Lösung selbst variieren. *Es wird daher das elektromotorische Verhalten bezüglich eines Ions durch die Anwesenheit anderer Ionen in der Lösung beeinflusst.*

3. Außerdem haben die Gläser die Fähigkeit, die an der Oberfläche befindlichen Ionen gegen andere Kationen der Lösung auszutauschen. So sind es in wässriger Lösung die H-Ionen, die durch diesen Austausch aufgenommen werden. Die an das Glas angelagerten Wasserstoffionen werden nun selbst elektromotorisch wirksam und bewirken, daß das Glas sich wie eine Wasserstoffelektrode verhält. Aber nicht nur die H-Ionen, sondern auch andere Kationen, z. B. Silber, können durch Austausch gegen die Ionen des Glases zur elektromotorischen Wirksamkeit gelangen.

Es erscheint demnach nicht wahrscheinlich, daß gerade die Ausbildung der H-Elektrode wesentlich verschieden von der Ausbildung der anderen Elektrodenfunktionen, nämlich nur infolge einer oberflächlichen Quellung des Glases vor sich gehe.

Neben der berührungselektromotorischen Kraft ist aber noch die elektromotorische Wirksamkeit des Glases von Wichtigkeit, die mit dem Durchgang des elektrischen Stromes

1) F. Haber, Ann. d. Phys. 26, S. 947. 1908.

2) Für die elektromotorische Kraft gilt daher der Ausdruck  $E = - RT \ln \frac{K}{c}$ , wobei  $K$  eine Konstante und  $c$  die Na-Ionenkonzentration in der Lösung bedeutet.

3) Vgl. S. 119.

zusammenhängt. Daß die infolge der elektrolytischen Zersetzung an den Elektroden ausgeschiedenen Produkte Anlaß zur galvanischen Polarisierung geben, zeigte bereits Beetz.<sup>1)</sup> Die außerordentliche Widerstandszunahme des Glases bei längerem Durchgang des elektrischen Stromes ist aber nach Warburg<sup>2)</sup> nicht durch eine derartige „Polarisation“ zu erklären: sondern infolge des Stromdurchganges findet teilweise Umwandlung des Glases in eine schlecht leitende Substanz statt, eine Veränderung, die durch Anwendung von geeignetem Elektrodenmaterial verhindert werden kann. Bei Anwendung von außerordentlich hohen Feldstärken beobachtete nun H. H. Poole<sup>3)</sup>, daß der Widerstand des Glases keine Konstante mehr ist, sondern bei Steigerung der Feldstärke erheblich abnimmt. Günther-Schulze<sup>4)</sup> spricht die Ansicht aus, daß bei hohen Feldstärken neben der elektrolytischen Leitfähigkeit eine Elektronenleitung auftritt und daß daraus die Zunahme des Leitvermögens bei gesteigerter Feldstärke zu erklären wäre. Aus eigenen Versuchen geht aber hervor, daß bei hohen Feldstärken im Glase elektromotorische Gegenkräfte auftreten, die von der Größenordnung der aufgedrückten Spannung sind.<sup>5)</sup> Die Abweichung vom Ohmschen Gesetze wäre dann etwa so zu erklären, daß die elektromotorische Gegenkraft nicht proportional der äußeren Spannung, sondern langsamer zunimmt.

#### Experimenteller Teil.<sup>6)</sup>

Ich will nun zuerst auf die Beobachtung der elektromotorischen Gegenspannungen an Gläsern eingehen, weil die Resultate, die sich aus diesen Untersuchungen ergeben, auch für die Messung der elektromotorischen Grenzflächenkräfte von gewisser Bedeutung sind. Die Untersuchung geschah in folgender Weise: Glasröhren aus verschiedenem Material

1) Beetz, Pogg. Ann. 42. S. 452. 1854.

2) Warburg, Wied. Ann. 21. S. 622. 1884.

3) H. H. Poole, Phil. Mag. 42. S. 488. 1921.

4) Günther-Schulze, Phys. Zeitschr. 24. S. 212. 1923.

5) An Kristallen hat A. Joffé: Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1923. Polarisationspannungen von einigen tausend Volt gefunden.

6) Die Versuche über die elektrische Leitfähigkeit und die Polarisationserscheinungen und auch ein Teil der übrigen Versuchsergebnisse finden sich bereits in der Dissertation des Verfassers. (Eingereicht am 21. Oktober 1922.)

(Tabelle der untersuchten Gläser, vgl. S. 113) von etwa 5 mm tiefer Weite wurden an einem Ende zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen. Die Länge des Halses des so entstandenen Kölbchens betrug 6–8 cm. Die Kölbchen wurden nun mit wässriger Lösung oder Quecksilber gefüllt und in ein Becherglas, das ebenfalls mit Lösung oder Quecksilber gefüllt war, eingehängt. In die äußere und innere Füllung wurden Platindrähte als Elektroden eingeführt und durch Anlegung von äußeren Spannungen von 110, 220 bzw. 330 Volt elektrische Ströme durch die dünne Wand der Glaskugel geschickt. Die Messung der Stromstärke geschah durch ein Edelmannsches Drehspulengalvanometer mit objektiver Spiegelablesung und einer Empfindlichkeit von 2 Skalenteilen<sup>1)</sup> für  $1 \cdot 10^{-8}$  Ampere. Störungen durch Oberflächenleitungen wurden dadurch ausgeschlossen, daß der Hals der Kölbchen am oberen und unteren Ende mit einem Pizeinring umgeben wurde. Kontrollversuche ergaben, daß dann keine merkliche Oberflächenleitung auftritt.<sup>2)</sup>

Die untersuchten Gläser zeigten (bis auf Glas 0,103, das sich als nichtleitend erwies) einen Widerstand zwischen  $10^7$ – $10^{10} \Omega$ . Die Größe des nach dem Ohmschen Gesetze berechneten Widerstandes eines bestimmten Kölbchens ist aber keine Konstante, sondern hängt von der jeweiligen angelegten Spannung ab. Dies ergeben auch die Messungen von Poole, a. a. O. Auch setzt die Stromstärke, die einer bestimmten Spannung entspricht, nicht mit dem endgültigen Wert ein, sondern sie sinkt von einem wesentlich größeren Anfangswert im Verlaufe von einigen Minuten auf ihren stationären Betrag ab. Einige Meßresultate mögen die Abweichungen vom Ohmschen Gesetze illustrieren.

Kölbchen aus Glas 1447; außen und innen Quecksilber.

Äußere Spannung Volt	Ausschlag Skalenteile	Stromstärke Ampere	Widerstand $\Omega$	Temperatur <sup>3)</sup>
110	12	$0,6 \times 10^{-7}$	$2,10^9$	17,5°
220	25	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^9$	
330	41	$2,14 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^9$	

1) Ein Skalenteil = 2 mm; Skalenabstand = 2 m.

2) Vgl. auch die Arbeit von Hughes, a. a. O.

3) Als Temperatur ist die des Arbeitszimmers angegeben; die Erwärmung durch Stromdurchgang ist zu vernachlässigen.

## Kölbehen aus Thüringerglas; außen und innen KCl-Lösung.

Äußere Spannung Volt	Ausschlag Skalenteile	Stromstärke Ampere	Widerstand $\Omega$	Temperatur
110	4	$2 \times 10^{-8}$	$5,5 \times 10^9$	15,5°
220	15	$7 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^9$	
330	47	$2,3 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^9$	

Ein Einfluß der *Dauer* des Stromdurchganges auf den Widerstand konnte bei der erreichten Meßgenauigkeit nicht konstatiert werden. Vielmehr bleibt die Stromstärke bei gegebener Spannung und unveränderter Temperatur durch viele Stunden konstant.

Daß es sich bei diesen Erscheinungen nicht so sehr um Widerstandsänderungen, sondern um das Auftreten großer elektromotorischer Gegenkräfte handelt, kann man zeigen, indem man die äußere elektromotorische Kraft abschaltet und das untersuchte Kölbehen unmittelbar über das Galvanometer kurzschließt. Die folgende Figur mit Tabelle zeigt das Abklingen der Rückstromstärke mit der Zeit. Die äußere Spannung betrug 330 Volt. Es sind zwei Meßreihen in Figur 1 und Tabelle vereinigt. Daraus ersieht man die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Rechnet man mit einem Widerstandswert von  $2 \cdot 10^9 \Omega$ , wie ihn die direkte Messung bei einer äußeren Spannung von 110 Volt ergeben hat, dann findet man zehn Sekunden nach Abschalten der äußeren Spannung von 330 Volt eine Gegen-

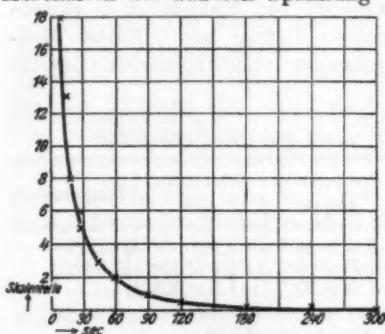


Fig. 1.

spannung von über 150 Volt, nach 20 Sekunden noch etwa 80 Volt. Das ist natürlich nur eine grobe Approximation, aber sie zeigt immerhin, daß die auftretenden Gegenspannungen groß sind. Eine direkte Messung der Gegenspannung wäre möglich, indem man dem Kölbehen ein Elektroskop parallel

orientierende Versuche dieser Art mit einem Elektroskop von Exner (in der von Elster-Geitel gegebenen Form) ausgeführt.

Tabelle zu Fig. 1.

Zeit in Sek.	Ausschlag		Stromstärke	
	1	2	1	2
10	—	18	—	$9 \cdot 10^{-8}$
15	13	—	$6,5 \cdot 10^{-8}$	
20	—	8		4
30	6	5	3	2,5
45	3	3	1,5	1,5
60	2	2	1	1
90	1	1	0,5	0,5
120	0,5	0,4	0,25	0,25
180	0,2	0,1	0,1	0,05
240	0	0	0	0

In der ersten Spalte die Zeit nach Abschalten der äußeren Spannung; in der 2. und 3. Spalte der Galvanometerausschlag in Skalentheilen und die Stromstärke (in Ampere) bei der 1. bzw. 2. Messung.

Es zeigte sich, daß nach Abschalten der äußeren Spannung das Zusammenfallen der Blättchen nicht momentan, sondern allmählich vor sich geht. Entfernt man durch Erden die Ladung des Elektroskops, dann findet neuerliche Aufladung durch die elektromotorische Kraft des Glases statt. (Es sei bemerkt, daß das verwendete Glas normalerweise so gut leitend ist, daß eine Entladung eines aufgeladenen Elektroskops über ein Kölbchen momentan vor sich ging, daß sogar die Aufladung eines Elektroskops mit einer Zambonisäule nicht möglich ist, wenn die Blättchen des Elektroskops mit der inneren Füllung eines Kölbchens verbunden sind, während die äußere Füllung geerdet ist.)<sup>1)</sup>

Auch nach vielen Stunden ist die elektromotorische Gegenkraft nicht abgeklungen. Dies wurde in der Weise untersucht, daß ein dünnes Glaskölbchen (äußere und innere Ableitung durch Quecksilber und Platinelektroden) eine Zeitlang an eine Spannung von 110 Volt gelegt wurde. Außen- und Innenfüllung wurden nun eine Zeitlang verbunden, um alle überschüssigen freien Ladungen zu entfernen. Schließlich wurde der zeitliche Abfall der elektromotorischen Polarisationsspannung mit einem Binanten-Elektrometer von Dolezalek gemessen. Hierzu Fig. 2 und Tabelle.

Noch nach zwei Stunden zeigte sich eine Potentialdifferenz zwischen äußerem und innerem Quecksilber von  $\frac{1}{2}$  Volt. Vor

1) Kölbchen aus Glas 0103 behalten die Ladung viele Stunden lang. Ein neuerliches Aufladen des Elektroskops nach Erdung findet aber nicht statt.

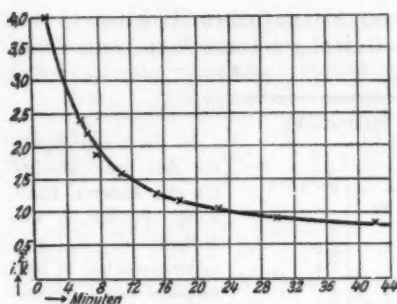


Fig. 2.

Anlegen der äußeren Spannung war der Wert nur 0,19 Volt.

Diese Versuche sind vorderhand qualitativer Natur und die dabei auftretenden Gegenspannungen und die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz sollen demnächst genau untersucht werden. Ich glaube aber,

Zeit Minuten	Spannung Volt	Zeit Minuten	Spannung Volt
2	über 4 Volt	23	1,08
6	2,44	30	0,89
7	2,22	42	0,755
8	1,90	60	0,622
11	1,63	2 Stunden	0,487
13	1,48	8 1/2 "	0,352
15 1/2	1,32	10 "	0,345
18	1,20		

daß man bereits jetzt schon mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten kann, daß der „Widerstand“ des Glases zumindest bei Zimmertemperatur wesentlich durch enorm hohe Gegenspannungen bedingt ist, die mit der aufgedrückten Spannung nicht proportional zunehmen.

Es konnte kein Unterschied konstatiert werden, wenn die Quecksilberfüllungen durch Lösung ersetzt wurden. Ein merklicher Einfluß der „Quellung“ auf die Leitfähigkeit findet also nicht statt. Die Tabelle zeigt die Stromstärken (in Skalenteilen) bei einem Kölbchen aus Thüringerglas, bei dem einmal mit Quecksilber, das andere Mal mit  $\frac{1}{10}$  n-KCl-Lösung gemessen wurde. Die Ausschläge wurden 15 Minuten nach Anlegen der betreffenden Spannung beobachtet.

Spannung	Ausschlag	
	Hg	KCl
110	29	29
220	57	58
330	92	91

Für die Messung der elektromotorischen Kräfte an Gläsern in verdünnten Lösungen ergibt sich aus den obigen Beobachtungen das Resultat, daß die Gläser in dünnen Schichten für elektromotorische Messungen im allgemeinen als leitend zu bezeichnen sind. Nur das Bleiglas 0,108 erweist sich auch bei Versuchen am Elektrometer als vollkommen nicht leitend und die Messungen mit derartigen Gläsern erfordern besondere Vorsichtsmaßregeln.

Wir wollen nun eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanordnung und Fehlerquellen geben; denn da bei diesen Messungen eine Außerachtlassung der nötigen Vorsichtsmaßregeln zu groben Fälschungen der Resultate führen kann, ist ein näheres Eingehen hier am Platze. Außerdem soll eine Reihe Messungen angeführt werden, die auch die in der Arbeit von K. Horovitz, a. a. O., gegebenen Resultate betreffen und dort noch vorhandene Unstimmigkeiten klären.

Es wurden die in der untenstehenden Tabelle angeführten Gläser, die von der Firma Schott freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, untersucht.

Tabelle der untersuchten Gläser.<sup>1)</sup>

Glas	Über 10%	Unter 10%
0,59 III	SiBNa	Al(Mn)
0,16 III	SiNa	BAICaZn(Mn)
0,1447	SiBZn	AlNaAs
0,397 III	SiNa	BAIK(AsMn)
0,103	SiPb	NaK

#### Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung geht aus Fig. 3 hervor.

Das untersuchte Glas wurde in Röhren von etwa 6 mm lichter Weite gezogen und an einem Ende kugelförmig aufgeblasen. Das Kölbchen wurde nun innen mit einer KCl Lösung gefüllt und in die Versuchslösung eingehängt. Die bei der Änderung der äußeren Lösung auftretenden Änderungen der elektromotorischen Kraft der Kette wurden der Beobachtung unterworfen.

1) ( ) bedeutet, daß die betreffenden Metalle nur spurenweise im Glase vorhanden sind.

Die Weiterleitung zum Elektrometer geschah in folgender Weise. In das Innere des Kölbchens taucht ein Heber, der mit an KCl gesättigtem Agar-Agar gefüllt war. Das zweite Ende des Hebers reichte in ein mit gesättigtem KCl gefülltes Becherglas; eine Normalkalomelektrode besorgte die Verbindung mit dem einen Binanten eines Binantenelektrometers nach Dolezalek, dessen zweiter Binant dauernd an Erde lag.

Versuchsanordnung.

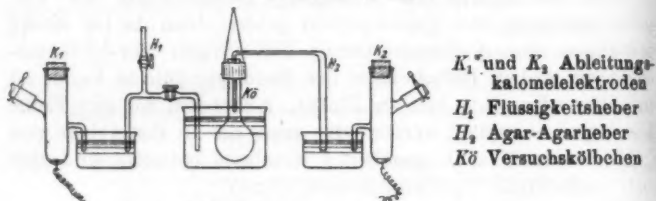


Fig. 3.

In die äußere Lösung taucht ein Heber ( $H_1$ ) von der oben gezeichneten Gestalt. Der den horizontalen Teil des Hebers absperrende Hahn wurde sehr sorgfältig entfettet. Der Heber war mit derselben Lösung gefüllt, in die das Kölbchen eintauchte. Die Hähne waren während des Versuches geschlossen, um ein Abhebern der Versuchslösung zu verhindern. Das zweite Ende des Hebers tauchte in ein mit konzentrierter KCl-Lösung gefülltes Becherglas. Eine zweite Normalkalomel-elektrode, die geerdet war, vervollständigte die Kette.

Da das verwendete Glas auch in dünnen Schichten nur schlecht leitet, so sind Isolationsfehler auf das sorgfältigste zu vermeiden.<sup>1)</sup> Es ist vorteilhaft, die Versuchskugeln möglichst dünn aufzublasen, weil dadurch die Leitfähigkeit der Kette erhöht wird, außerdem werden dadurch die Störungen durch statische Ladungen herabgedrückt. Sämtliche Bestandteile der Anordnung wurden auf etwa 1 cm hohe Paraffinplatten gestellt. Der Hals der verwendeten Kölbchen wurde zur Vermeidung der Oberflächenleitung, die unter Umständen sehr störend wirken kann, abgeflammt und dann am oberen und unteren Ende ein breiter Pizeinring aufgetragen.

1) Das untersuchte Bleiglas 0,103 erwies sich auch in dünnen Schichten als vollkommener Isolator. Vgl. auch K. Horowitz, a. a. O.

Über den oberen Ring war ein Kautschukkopf gestülpt, der an drei Seidenfäden aufgehängt war. Diese waren an dem einen Ende eines langen mit Pizein überzogenen Glasstabes befestigt, der in ein Isolierstativ mit Zahntrieb eingespannt war. Mit Hilfe des Zahntriebes konnte das Kölbchen gehoben und gesenkt werden und es wurde darauf geachtet, daß es während der ganzen Dauer eines Versuches gleich tief in die Versuchslösung eintauchte. Vor allem ist es notwendig, daß stets die ganze Kugel des Kölbchens eintaucht, weil sonst bei dickwandigen Kölbchen wesentliche Fälschungen der Messungen eintreten können.

Gemessen wurde mit einem Binantenelektrometer mit subjektiver Ablesung. Die Empfindlichkeit betrug etwa 40 cm pro Volt. Es konnten daher noch halbe Millivolt geschätzt werden. Die Schaltung geht aus der folgenden Fig. 4 hervor.

Schaltskizze.

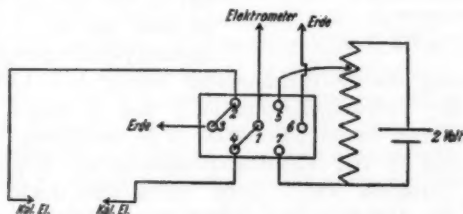


Fig. 4.

In einem dicken Paraffinblock waren sieben mit Quecksilber gefüllte Näpfe eingelassen (in der Figur der Reihe nach nummeriert mit 1, 2 . . . 7). Napf 1 führte zu einem Binanten des Elektrometers, dessen zweiter Binant ständig an Erde lag. Die Näpfe 2 und 4 waren mit den Ableitungskalomelektroden (vgl. Fig. 3) verbunden. Die Näpfe 3 und 6 lagen dauernd an Erde. Mittels eines Umschalters wurde eine Kalomelektrode mit Napf 1 (Elektrometer) verbunden, während die andere durch Verbindung mit Napf 3 geerdet wurde. In der Regel wurde die innere Ableitung zum Elektrometer geführt und die äußere Elektrode geerdet.

Die Eichung des Elektrometers geschah in der Weise, daß zwischen die Näpfe 5 und 7 eine variable genau bestimmbare Spannung gelegt werden konnte. Ein Pol der Spannungs-

quelle wurde durch Verbindung mit Napf 6 geerdet, der zweite Pol durch Verbindung mit 1 ans Elektrometer geführt.

Zur Erzielung einer variablen und genau meßbaren Spannung wurde ein Präzisions-Kompensationsapparat von Hartmann & Braun mit eingebautem Weston-Normalelement und einem Zusatzakkumulator verwendet. Die Schaltung wird durch Fig. 5 deutlich gemacht. An Stelle des Kompensationsapparates ist der Einfachheit halber ein Widerstand gezeichnet.

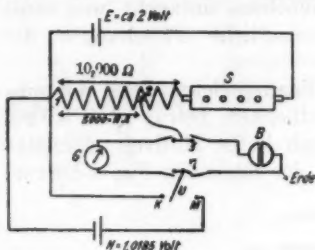


Fig. 5.

Ein kleiner Akkumulator ist über den Gesamtwiderstand des Kompensationsapparates von  $10\,000\ \Omega$  und einen Stöpselrheostat geschlossen. Zu den Abzweigungspunkten 1 und 2 kann durch Stellung des Umschalters  $U$  auf  $M$  ein Normalelement  $N$  in Serie mit einem Galvanometer  $G$  parallelgelegt werden. Die Spannung des Normalelementes betrug  $N = 1,0185$  Volt. Zwischen die Verzweigungspunkte 1 und 2 wurde nun ein Widerstand von numerisch  $5000\ N\ \Omega$  geschaltet und im Zusatzrheostat so viel Widerstand zugeschaltet, daß das Galvanometer stromlos war. Dann fielen also auch von der Spannung des Akkumulators  $N$ -Volt über  $5000\ N\ \Omega$  ab, über  $10\,000\ \Omega$  daher genau 2 Volt. Nun wurde der Kompensationsapparat als Potentiometer benutzt, indem der Umschalter  $U$  von  $M$  auf  $K$  gestellt und an Stelle des Galvanometers die Nöpfe 5 und 7 des Kommutators (vgl. Fig. 4) eingeschaltet wurden. Durch geeignete Stellung der Kurbel des Kompensationsapparates konnte so jede beliebige Spannung zwischen 0 und 2 Volt ans Elektrometer angelegt werden. Man hat so die Möglichkeit, ohne jede Rechnung jedes einzelne Spannungsintervall genau durchzueichen.

Die Güte der Isolation der ganzen Anordnung wurde mit Hilfe eines Elektroskops geprüft.

#### Fehlerquellen.

In der Arbeit von Haber und Klemensiewicz wird als Innenableitung ein Platindraht verwendet, der mit dem Elektro-

meter verbunden ist. Nun herrscht aber an der Berührungsstelle von Platin und innerer Lösung eine inkonstante elektromotorische Kraft, die sich erst nach vielen Stunden auf einen definitiven Wert einstellt. Die Änderung dieser Spannung geht sehr langsam vor sich. Da aber die Dauer eines Versuches bis zu 10 Stunden und mehr betragen kann, so kann hierdurch das Resultat der Messung oft stark entstellt werden. Deshalb wurde an Stelle des Platindrahtes ein Agar-Agarheber in Verbindung mit einer Kalomelelektrode als innere Ableitung gewählt.

Die äußere Ableitung wurde durch einen Flüssigkeitsheber vermittelt, um Diffusionspotentiale möglichst auszuschalten. Da der Flüssigkeitsheber mit der Versuchslösung gefüllt war, herrscht an der Berührungsstelle Heber-Versuchslösung kein Diffusionspotential. Auf der anderen Seite des Hebers wird das Diffusionspotential durch Zwischenschaltung einer gesättigten KCl-Lösung vernichtet.

Nun ist es aber nicht immer möglich, eine KCl-Lösung zu verwenden, weil manche Lösungen, z. B.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, mit KCl einen unlöslichen Niederschlag bilden. Man kann dann an Stelle von Kaliumchlorid Ammoniumnitrat verwenden. Dies schaltet aber bekanntlich das Diffusionspotential nicht mit derselben Exaktheit aus. Man könnte nun daran denken, durch geeignete Anordnung eine Flüssigkeitskette zu bilden, deren E.M.K. durch Rechnung leicht eliminiert werden kann.

Zur Berechnung verwendet man entweder die sogenannte Plancksche Formel oder Formeln, die aus der Umgestaltung derselben gewonnen werden, oder die Formel von Henderson, die auf scheinbar wesentlich verschiedenem Wege abgeleitet ist.

Eine einwandfreie experimentelle Prüfung dieser Formeln ist nicht ohne weiteres zu führen, weil in jeder Messung von Diffusionsketten stets auch Elektrodenpotentiale vorkommen. Es ergeben sich aber nach den neueren Vorstellungen über starke Elektrolyte auch theoretische Bedenken gegen die Verwendung der Formeln sowohl von Planck als von Henderson. Denn die Abhängigkeit des „osmotischen Druckes“ von der Konzentration der Elektrolytlösung läßt sich nicht in solch einfacher Weise darstellen, wie es die Formeln sowohl von Planck als von Henderson voraussetzen. Es sei aber bemerkt, daß der „osmotische Druck“ bei Planck und bei Henderson eine wesentlich verschiedene Rolle spielt.

Während der osmotische Druck bei Planck als bewegende Kraft auf ein Ion aufgefaßt wird, steht bei Henderson der osmotische Druck im unmittelbaren Zusammenhang mit der *freien Energie*. Es lag daher nahe, an Stelle der Konzentration in die Formel die individuellen Ionenaktivitäten einzusetzen.<sup>1)</sup>

Neuere Messungen von Fales und Vosburgh<sup>2)</sup> ergeben aber erhebliche Abweichungen von der Planckschen Formel.

Es ist also vorderhand noch nicht möglich, volle Klarheit über die Größe des Diffusionspotentials zu schaffen und man muß sich damit begnügen, seinen wahrscheinlichen Wert auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Hierzu scheint aber die Verwendung einer gesättigten KCl-Lösung immer noch am geeignetsten. Wo die Benützung einer solchen ausgeschlossen ist, muß man sich mit weniger einwandfreien Methoden, sei es nun die Verwendung von konzentriertem Ammoniumnitrat oder die Elimination durch Rechnung begnügen.

Bei der folgenden Besprechung der verschiedenen Versuchsgruppen wird sich noch Gelegenheit ergeben, auf verschiedene Einzelheiten und Fehlerquellen einzugehen.

#### Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß das untersuchte Kölbchen, das vor dem Versuch, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, in destilliertem Wasser gestanden war, an dem Kautschukkopfe in die Versuchslösung eingehängt wurde. Gleichzeitig wurde eine zweite Lösung von gleicher Zusammensetzung hergestellt und damit der Flüssigkeitsheber gefüllt, der die Versuchslösung mit der geerdeten Kalomel-elektrode verband (vgl. Fig. 3). Nun wurde durch Zutropfen aus einer Pipette die Konzentration der Versuchslösung verändert, nach jedem Zutropfen aber auch die Heberfüllung erneuert, so daß die Konzentration im Heber stets mit der Konzentration der Versuchslösung übereinstimmte. Um die alte Lösung aus

1) Mac Innes, Journ. Amer. chem. Soc. 41. S. 1086. 1919. Dann müßte man aber auch die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Konzentration berücksichtigen.

2) Fales u. Vosburgh, Journ. Amer. chem. Soc. 40. S. 1291. 1918.

dem Heber zu entfernen, wurde er vor jeder Neuverwendung mehrmals mit der frischen Lösung durchgespült; dann wurde er endgültig gefüllt und die Hähne wurden geschlossen.

Nach jedem Zutropfen wurde gerührt (und zwar wurde ein aus Paraffin angefertigter Rührer verwendet) und die Einstellung des Elektrometers beobachtet. Das Rühren wurde so lange fortgesetzt, bis kein Einfluß desselben mehr bemerkbar war und die Einstellung so lange beobachtet, bis durch mindestens 15 Minuten keine merkliche Änderung mehr eintrat. Bis zur endgültigen Einstellung verging oft eine Stunde und mehr.

#### Einfache Elektrodenfunktionen.

Unter einer einfachen Elektrodenfunktion<sup>1)</sup> des Glases verstehen wir die Tatsache, daß sich das Potential an der Berührungsstelle des Glases mit einer Elektrolytlösung, die nur eine Art positiver Ionen enthält, bei Änderung der Konzentration in gleichem Maße ändert, wie das Potential an der betreffenden metallischen Elektrode.

Nach den in der Einleitung angeführten Anschauungen von Horovitz kann eine einfache Elektrodenfunktion des Glases auf zwei Arten zustande kommen: entweder fungiert das Glas kraft seiner Zusammensetzung als fester Elektrolyt oder es werden Kationen des Glases an der Oberfläche durch Kationen der Lösung ersetzt und es kommt so durch Austausch eine neue Elektrodenfunktion zustande.

#### A. Die Gläser als feste Elektrolyte.

1. *Natriumelektrode.* Die Messung geschah in der Weise, daß in das Becherglas, in das das Versuchskölbchen tauchte, zuerst 40 ccm destilliertes Wasser oder eines Natriumacetatpuffergemisches eingefüllt wurde. (Das Puffergemisch wurde verwendet, um bei Änderung der Na-Ionenkonzentration die Konzentration der H-Ionen ungefähr konstant zu halten und zwar wurde eine H-Konzentration von  $2 \cdot 10^{-6}$  gewählt.)

Nun wurde eine 1-normale NaCl-Lösung zugetropft und zwar in Mengen von 1 ccm bis zur Gesamtmenge von 10 ccm; manchmal wurden noch 5 ccm 5-normal NaCl in Mengen von

1) Vgl. auch K. Horovitz, a. a. O.

je 1 ccm zugetropft. Das Konzentrationsintervall erstreckte sich also von 0,0244-n. bis 0,2 (resp. 0,636-n.) an NaCl. Die elektromotorischen Kräfte, die den einzelnen Konzentrationen bei einer metallischen Natriumelektrode entsprechen würden, sind nach der Formel

$$E = - RT \ln \frac{K}{c}$$

berechenbar.<sup>1)</sup>

Als Resultat zeigte sich bei den Gläsern 397 III und 59 III, daß sie sich im gesamten Konzentrationsintervalle wie Natriumelektroden verhalten.<sup>2)</sup> Bei der erreichbaren Reproduzierbarkeit der Versuche ergab sich auch keine Abweichung, die eine Unterscheidung von Konzentration und Aktivität erlauben würde.

Aber auch die Werte bei Glas 1447 sind derart, daß man von der Ausbildung einer Natriumelektrode sprechen kann. Messungen mit Flüssigkeitshebern (die bei K. Horovitz bei diesem Glase zitierten Messungen wurden mit Agar-Agar-Hebern durchgeführt), bei denen in 40 ccm destilliertes Wasser 1 n-NaCl zugetropft wurden, ergaben für das Konzentrationsintervall 0,024-n. bis 0,2-n. die Werte: 0,0494, 0,0457, 0,0535, 0,0466 Volt. Der theoretische Wert ist 0,0525 Volt. In Prozenten ausgedrückt gibt das bei den verschiedenen Messungen 94 bzw. 87 Proz., 101 und 89 Proz. des theoretischen Wertes. Die Abweichungen, die noch auftreten, liegen vor allem bei den tieferen Konzentrationen. Mit steigender Konzentration der Na-Ionen wird die Übereinstimmung besser. Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor. Die Gesamtmenge von 10 ccm NaCl wurde in Teilmengen von 1 ccm, 1 ccm, 1 ccm, 2 ccm, 2 ccm, 3 ccm zugesetzt. Die ersten vier Spalten der Tabelle zeigen die experimentellen

1) Die Berechnung dieser und der folgenden Konzentrationsketten geschah folgendermaßen: Die Konzentration nach Zutropfen von 1 ccm einer 1 n-Lösung in 40 ccm H<sub>2</sub>O beträgt  $\frac{1}{41}$ , nach Zutropfen von 2 ccm  $\frac{2}{42}$  usw. Aus der Formel für die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette  $E = RT \ln c_2/c_1$  erhält man für  $c_1 = \frac{1}{41}$  und  $c_2 = \frac{2}{42}$  den Wert 0,0525 Volt.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß bei Berücksichtigung der Aktivitätsverhältnisse sich obiger Wert für NaCl um ca. 3 Millivolt, für KCl um ca. 5 Millivolt, für HCl um ca. 2 Millivolt erniedrigen würde.

2) Vgl. K. Horovitz, a. a. O.

Differenzen der elektromotorischen Kraft. Die letzte Spalte den berechneten Wert.

Na-Konzentrationskette bei 1447.

1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch	theor.
0,0126	0,0121	0,0152	0,0131	0,0168
0,0108	0,0082	0,0099	0,0081	0,0096
0,0114	0,0102	0,0111	0,0108	0,0116
0,0069	0,0068	0,0074	0,0067	0,0073
0,0077	0,0085	0,0099	0,0081	0,0073
0,0494	0,0458	0,0535	0,0466	0,0525

Man sieht also, daß die Hauptabweichungen in den ersten Teildifferenzen liegen. Die übrigen Werte stimmen besser.

Das zeigt auch die folgende Kurve. Die ausgezogene Gerade gibt die elektromotorische Kraft, die sich nach der Formel

$$E = - RT \ln \frac{K}{c_{Na}}$$

ergibt, die  $\times$  geben die Meßresultate des ersten angeführten Versuches.

Allerdings ist die Übereinstimmung wesentlich schlechter als bei 59 III und 397 III; auch die Abweichungen der Versuche untereinander sind größer. Wir legen daher der Tatsache, daß in den hier mitgeteilten Versuchen die letzten Werte größer sind als der berechnete Wert keine Bedeutung bei.<sup>1)</sup>

Die Werte bei Glas 16 III sind durchwegs viel zu klein.

2. Kaliumelektrode. Da Glas 397 III (laut Tabelle S. 113) neben Na auch K enthält, wurden auch Versuche zur Feststellung einer K-Elektrode unternommen. Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind allerdings größer als bei den Natriumkonzentrationsketten. Bei Verwendung von KCl ergaben

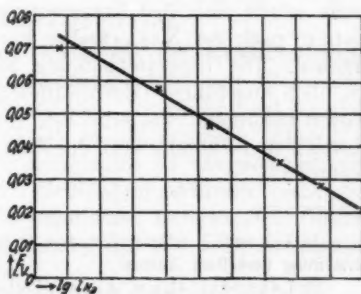


Fig. 6.

1) Anm. bei der Korrektur: Versuche die J. Zimmermann mittlerweile an 1447 im Konz. Intervall 0,1—1-n. NaCl ausführte ergaben 0,0540 bzw. 0,0543, während der aus dem Konzentrationsverhältnis berechnete Wert 0,0577 beträgt.

sich für das Konz. Intervall von 0,024—0,2-n. u. a. folgende Werte: 0,046 Volt, 0,044<sub>3</sub> Volt und 0,0425 Volt.<sup>1)</sup> Aber auch bei den übrigen Gläsern zeigt sich ein Einfluß der K-Ionen auf die elektromotorische Kraft. Vgl. S. 124.

3. *Zinkelektrode.* Die Gläser 1447 und 16 III sind (vor allem das erstere) stark zinkhaltig. Es wäre also zu erwarten, daß sie sich wie metallische Zinkelektroden verhalten.

Die Zinkmessungen (es wurde 1 n-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 40 cem H<sub>2</sub>O zugetropft) sind außerordentlich langwierig. Eine definitive Einstellung des Potentials tritt erst nach vielen Stunden ein. Neben Versuchen mit relativ guten Übereinstimmungen mit den Spannungswerten an einer gegen zweiwertige Ionen reversiblen Elektrode treten immer wieder Abweichungen auf. Vergleiche mit Messungen an metallischen Zinkelektroden sind nicht zwingend, da eine solche sich in Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung nicht genau einstellt.<sup>2)</sup> Die Verwendung anderer Zinksalze als Zinknitrat ist wegen der infolge der hydrolytischen Spaltung eintretenden Beeinflussung der H-Ionenkonzentration nicht angezeigt.

Ich führe nun eine Reihe von Messungen an: Vorgelegt stets 40 cem H<sub>2</sub>O, zugetropft 1 n-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Bei Glas 1447 ergab sich z. B. bei 3 verschiedenen Messungen eine Gesamtdifferenz der elektromotorischen Kraft im Konzentrationsintervalle 0,024—0,2 von 0,0226 bzw. 0,0273 und 0,0251 Volt. Bei einer für zweiwertigen Ionen reversiblen Elektrode würde sich (bei Voraussetzung von vollständiger Dissoziation) nach der Nernstschen Formel<sup>3)</sup> ein Wert von 0,0263 ergeben. Die Übereinstimmung scheint befriedigend. Aber die oben angeführte Gesamtdifferenz setzt sich aus Teildifferenzen zusammen, die erheblich von den theoretischen Werten abweichen. So kommt z. B. der Wert 0,0251 Volt folgendermaßen zustande.

1) Vgl. auch K. Horovitz, a. a. O. sowie eine demnächst erscheinende Mitteilung desselben Autors.

2) Labendzinsky u. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie. X. Jahrgang. S. 77. 1904.

3) Diese kann allerdings hier nur näherungsweise Geltung haben, einestheils wegen den bei zweiwertigen Ionen großen Abweichungen, verursacht durch Aktivitäten, sowie wegen der bei Zinksalzlösungen vorhandenen Komplexbildung.

Zn-Konzentrationskette.

gem.	ber.
0,0062	0,0084
0,0022	0,0048
0,0059	0,0058
0,0108	0,0074
0,0251	0,0264

Das bei diesem Versuche verwendete Kölbchen war vorher wochenlang in 0,2 n-Zinknitratlösung gestanden, wurde dann 15 Minuten in destilliertes Wasser gestellt und dann erst zur Messung verwendet. Der erste Wert brauchte über 2 Stunden zur definitiven Einstellung. Die Teildifferenzen bei verschiedenen Messungen stimmen nicht überein.

Bei Glas 16 III ergaben zwei aufeinander folgende Messungen 0,0266 und 0,0207 statt 0,0263 Volt. Die Einstellung des ersten Potentialwertes (1 ccm zugetropft) brauchte bei der zuerst angeführten Messung über vier Stunden. Die Abweichungen der Teildifferenzen sind ebenfalls große. Bei manchen Messungen treten zuweilen ganz unkontrollierbare plötzliche Störungen auf.

Das Bestehen einer Zinkelektrode kann also vorderhand nicht mit derselben Sicherheit nachgewiesen werden, wie das Bestehen einer Na- und K-Elektrode.

#### B. Austauschelektroden.

1. Die wichtigste durch Austausch der Glasionen gegen andere Ionen einer wässrigen Lösung entstehende Elektrodenfunktion ist die Wasserstoffelektrode. Ihr Einfluß auf die elektromotorische Phasen-Grenzkraft ist bei manchen Gläsern, so z. B. beim gewöhnlichen Thüringerglas so überwiegend, daß das Bestehen von anderen Elektrodenfunktionen nicht eindeutig nachweisbar ist. Bei sämtlichen untersuchten Gläsern zeigte sich ein wesentlicher Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die elektrische Grenzkraft.

Das Vorhandensein von fremden Ionen in der Lösung kann aber die potentialbestimmende Wirkung der Wasserstoffionen wesentlich modifizieren. So wurden die in der Arbeit von K. Horovitz zitierten Messungen in der Weise durchgeführt, daß zur Vermeidung des Diffusionspotentials ein mit

an KCl gesättigter Agar-Agar-Gallerte gefüllter Heber zur Verbindung der Versuchslösung mit der geerdeten Kalomel-elektrode verwendet wurde. *Aus dem Agar-Agar diffundiert aber so viel KCl* in die Versuchslösung, daß infolge des Einflusses der K-Ionen die Messungen verfälscht wurden.

Spätere Messungen, die mit dem obenbeschriebenen Flüssigkeitsheber durchgeführt wurden, ergaben nun bei allen untersuchten Gläsern ziemlich gute Übereinstimmung mit der Potentialänderung an einer Wasserstoffelektrode. Die erzielten Werte sind im allgemeinen etwas zu klein.

Im folgenden eine Übersicht der erhaltenen Resultate. Vorgelegt stets 40 ccm Wasser, zugetropft 1 n-Säure.

Säurekonzentrationsketten.

Glas	gem.	ber.
16 III	0,0500	0,0525
	0,0490	"
59 III	0,0503	"
	0,0470	"
1447	0,0457	"
	0,0470	"
397 III	0,0525	"
	0,0489	"

Die Messungen bei Glas 397 III wurden mit  $\frac{1}{100}$  n-Säure durchgeführt.

Es stimmen aber nicht nur die Gesamtwerte mit den errechneten nahe überein, sondern auch die Teildifferenzen, aus denen sie sich zusammensetzen. Dies sei an dem ersten Werte für Glas 16 III näher erläutert.

Säurekonzentrationskette an 16 III.

gem.	ber.
0,0185	0,0168
0,0077	0,0096
0,0110	0,0116
0,0059	0,0073
0,0069	0,0073
0,0500	0,0525

Es sei bemerkt, daß die Messungen exakter gelingen,

wenn die Kölbchen sich vor Versuch in Säurelösungen befanden (es wurde 0,2 n. Säure verwendet).

2. Über Austauschversuche mit Silber.<sup>1)</sup> Vgl. die Arbeit von K. Horovitz.<sup>2)</sup>

Schließlich sei noch erwähnt, daß der Einfluß des KCl auf die Potentialwerte der Wasserstoffionen-Konzentrationsketten bei Gläsern, die selbst kein Kalium enthalten, auch durch Austausch von Glasionen gegen K-Ionen zu erklären ist, die so elektromotorisch wirksam werden.

#### Die Gläser als Mischelektroden.

Aus der Beziehung:

$$E = -RT \ln \frac{K_1}{c_1} = -RT \ln \frac{K_2}{c_2}$$

ergibt sich, daß bei einer Mischelektrode der „Lösungsdruck“ der festen Phase bezüglich eines Ions, durch die Anwesenheit des zweiten Iones, für welches ebenfalls Gleichgewicht bestehen muß, beeinflußt wird. Wird nun die Konzentration des einen Ions bei Anwesenheit des zweiten Ions in der Lösung geändert, so wird der Gang der elektromotorischen Kraft im Vergleiche zu der Änderung, die bei Einfluß des einen Ions allein eintreten würde, verändert.

Wir haben gesehen, daß alle untersuchten Gläser sich in merklich saurer Lösung wie metallische Wasserstoffelektroden verhalten. Da alle Messungen in wässriger Lösung durchgeführt wurden, in Wasser aber stets H-Ionen vorhanden sind, so hat man es eigentlich stets mit Mischelektrodenfunktionen zu tun. Darauf ist es auch zurückzuführen, daß die Natriumelektrode, die nach der Theorie der festen Elektrolyte bei allen Gläsern zu erwarten wäre, nicht überall mit gleicher Reinheit in Erscheinung tritt, wiewohl ein Einfluß der Natriumionen auf das Potential stets zu beobachten ist.

Das Überlagern der Natrium- und Wasserstoffelektrodenfunktion sei durch Anführung einiger Meßreihen erläutert. Die

1) Zur Vermeidung des Diffusionspotentials wurde gesättigtes Ammoniumnitrat verwendet.

2) Nach mündlicher Mitteilung von K. Horovitz hat dieser in Versuchen gemeinsam mit Zimmermann an den Gläsern 59 III und 397 III die Ausbildung einer Silberelektrode in  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen mit großer Genauigkeit nachweisen können.

Versuche wurden derart durchgeführt, daß in 40 ccm  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  normaler Säure 1 n-NaCl im Ausmaße von 1 ccm bis insgesamt 10 ccm zugetropft wurden. Und zwar wurde das Kölbchen vor der Messung mindestens 12 Stunden in einer Lösung von 40 ccm Säure + 1 ccm NaCl stehen gelassen, dann erst wurde weiter zugetropft. Zur Vermeidung des Diffusionspotentials wurde entweder ein Agar-Agar-Heber verwendet (der aber vor Versuch ebenfalls mindestens 12 Stunden in destilliertem Wasser stand, damit während des Versuches kein Kaliumchlorid hindurchdiffundieren und dadurch die Messung fälschen könne) oder ein Flüssigkeitsheber, der mit der Versuchslösung gefüllt war, verwendet.

Die erhaltenen Resultate zeigt die nachstehende Tabelle.

Na-Konzentrationsketten in saurer Lösung.

Säure- kon- zentration	59 III	397 III	1447
$10^{-5}$ n	0,0527	0,0497	0,0493 0,0470
$10^{-4}$ n	0,0483 0,0487	0,0435	0,0357 0,0345
$10^{-3}$ n	0,0395 0,0385	0,0300 0,0317	0,0207 0,0198

An einer Natriumelektrode wäre die Änderung im ganzen 0,0525 Volt. Die bei manchen Konzentrationen und Gläsern angegebenen doppelten Resultate zeigen, inwieweit die Messungen reproduzierbar sind. Die Messungen mit 59 III und 397 III wurden mit HCl, die mit 1447 mit  $\text{HNO}_3$  durchgeführt.

Es zeigt sich also, daß bei sämtlichen Gläsern die Anwesenheit der zweiten Ionenart von wesentlichem Einfluß ist, daß aber die Größe dieses Einflusses je nach der Glasart stark variiert.

Eine wichtige Mischelektrodenfunktion ergibt sich, wenn bei vorgelegter Säure Lauge oder umgekehrt bei vorgelegter Lauge Säure zugetropft wird. Die bei diesem Vorgange auftretenden Erscheinungen wurden auch zuerst beobachtet.

Bei einer metallischen Wasserstoffelektrode tritt infolge der großen Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Umgebung des neutralen Punktes ein beträchtlicher Sprung der elektromotorischen Kraft ein. Trägt man die Konzentrationen als Abszissen und die zugehörigen Potentialwerte ab

Ordinaten auf, so ergibt sich die bekannte bilogarithmische Kurve. Das Bild der Kurve ist das gleiche, welche Säure oder Lauge verwendet wird, insofern nicht durch Sekundärprozesse die Wasserstoffelektrode selbst verändert wird.

Die hier verwendeten Gläser verhalten sich nun wesentlich anders. In merklich saurer Lösung tritt die H-Elektrodenfunktion nahezu unverzerrt auf. Durch Zusatz einer Lauge wird aber nicht nur die Konzentration der H-Ionen vermindert, es werden auch andere Kationen in die Lösung gebracht, die selbst elektromotorisch wirksam werden können. Wird umgekehrt bei vorgelegter Lauge Säure zugetropft, so hat man von vornherein fremde Kationen in der Lösung. Durch Hinzufügen von Säure wird die elektromotorische Kraft im allgemeinen daher nicht so geändert werden, wie bei einer Wasserstoffelektrode.

Je nach der Wahl des Kations der Lauge wird man daher verschiedene Potentialänderungen erhalten. Durch die Kurven, die man bei Verwendung verschiedener Laugen erhält, sind die einzelnen Gläser charakteristisch unterschieden. (Ein spezifischer Einfluß der verwendeten Säure konnte im allgemeinen nicht festgestellt werden.)

Als Basen wurden verwendet: Natronlauge, Kalilauge, und Ammoniak.<sup>1)</sup> Letzteres hauptsächlich aus dem Grunde, weil ein Austausch der  $\text{NH}_4$ -Ionen und damit ein Einfluß auf die elektromotorische Kraft am wenigsten zu erwarten ist.<sup>2)</sup> Tatsächlich ist der Gang mit Ammoniak bei allen verwendeten Gläsern am ehesten in Übereinstimmung mit dem Gange an einer Wasserstoffelektrode. Daß trotzdem bei einigen Gläsern der Gang wesentlich verkleinert erscheint, ist darauf zurückzuführen, daß im alkalischen Bereiche, also im Gebiete geringer H-Ionenkonzentration, die Wasserstoffelektrode nicht voll zur Ausbildung gelangt.

Am kleinsten war bei allen hier verwendeten Gläsern der Gang mit  $\text{NaOH}$ , der Gang mit  $\text{KOH}$  war stets größer. Die folgende Kurventafel zeigt eine Reihe charakteristischer Kurven. Die meisten Messungen wurden mit Flüssigkeitshebern ausgeführt. Einige auch mit an  $\text{KCl}$  gesättigten Agar-Agar-

1) Auch mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wurden orientierende Versuche gemacht.

2) Vgl. allerdings die Versuche von Günther-Schulze an Permutiten.

Hebern. Bei diesen ist aber das bei Übergang von saurer zu alkalischer Lösung beträchtliche Diffusionspotential besonders bei langer Meßdauer nicht gänzlich ausgeschaltet.

In den nachstehenden Kurven und Tabellen ist stets der Wert der Spannung in der am stärksten sauren Lösung willkürlich gleich Null gesetzt. Einem *Anstieg* der H-Ionenkonzentration würde nach der Zeichnung an einer Wasserstoffelektrode ein Absinken des Potentials entsprechen.

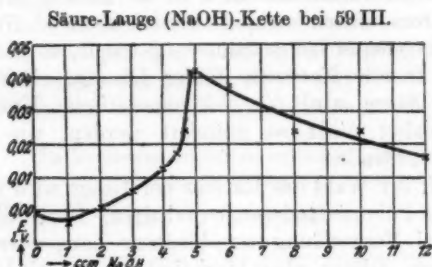


Fig. 7.

Zugetropft in cem	Spannung in Volt	Zugetropft in cem	Spannung in Volt
0	0	4,9	0,0431
1	- 0,0030	5	0,0431
2	+ 0,0018	6	0,0385
3	+ 0,0066	8	0,0248
4	0,0134	10	0,0255
4,4	0,0184	12	0,0169
4,6	0,0253		

Bei den angeführten Versuchen waren 40 cem  $H_2O$  + 5 cem 1 n-Lauge (Säure) vorgelegt; zugetropft wurde 1 n-Säure (Lauge) in einer Gesamtmenge von 10 cem. Es fand also ein Übergang von einer etwa  $\frac{1}{10}$  n. alkalischer (saurer) Lösung zu einer etwa  $\frac{1}{10}$  n. saurer (alkalischer Lösung) statt. Als Säure wurde bei den angeführten Versuchen durchwegs Salpetersäure verwendet.

Fig. 7 zeigt einen Säure-Lauge-(NaOH) Gang an 59 III. Das Hinzufügen von Na-Ionen gibt im Anfange mehr aus, als die Verminderung der H-Ionenkonzentrationen, daher das Absinken der Spannung. Die enorme Änderung der H-Ionen-

Säure-Lauge (NaOH)-Kette bei 397 III.

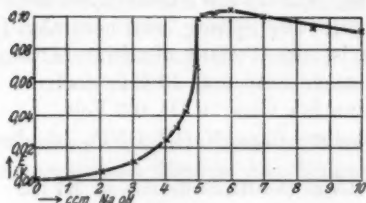


Fig. 8.

Zugetropft ccm	Spannung Volt	Zugetropft ccm	Spannung Volt
0	0	5,0	0,0973
2	0,0057	5,13	0,0993
3	0,0120	5,5	0,1010
4	0,0261	6,0	0,1040
4,3	0,0326	7,0	0,0976
4,6	0,0421	8,5	0,0917
4,9	0,0682	10,0	0,0894

konzentration beim neutralen Punkt bewirkt im ganzen ein Ansteigen von 0,04 Volt; in alkalischer Lösung zeigt sich

Lauge (NaOH)-Säurekette an 59 III.

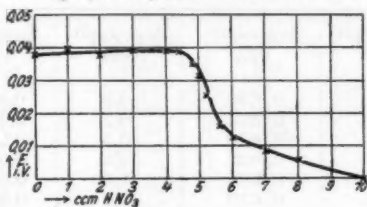


Fig. 9.

Zugetropft ccm	Spannung Volt	Zugetropft ccm	Spannung Volt
0	0,0378	5	0,0321
1	0,0399	5,2	0,0256
2	0,0381	5,6	0,0163
3	0,0394	6,0	0,0127
4	0,0394	7	0,0086
4,4	0,0397	8	0,0057
4,8	0,0357	10	0,0000

sofort ein Absinken infolge der Na-Elektrodenfunktion. Bei Glas 397 III (Fig. 8) fehlt das Absinken bei dem ersten Kubikzentimeter NaOH. Der Sprung beim neutralen Punkt ist über 0,1 Volt, sonst ist der Verlauf ähnlich. Analog wie 397 III verhalten sich auch 1447 und 16 III; doch ist die maximale Potentialdifferenz bei Glas 16 III 0,3 Volt.

Der umgekehrte Gang NaOH-HNO<sub>3</sub> ist durch die Fig. 9

Lauge (NaOH)-Säurekette an 397 III.

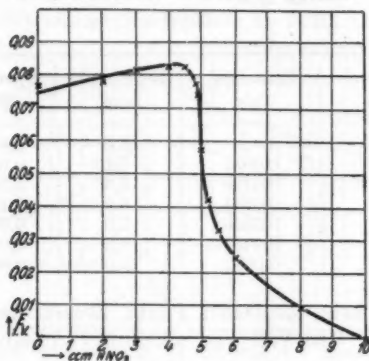


Fig. 10.

Zugetropft ccm	Spannung Volt	Zugetropft ccm	Spannung Volt
0	0,0759	5,0	0,0573
2	0,0775	5,2	0,0422
3	0,0810	5,5	0,0329
4	0,0822	6,0	0,0247
4,5	0,0825	8,0	0,0093
4,8	0,0770	10,0	0,0000
4,9	0,0739		

und 10 wiedergegeben. Glas 59 III und 397 III verhalten sich ganz ähnlich; nur ist der Gang bei 397 III wesentlich größer. Bemerkenswert ist das geringe, aber deutliche Ansteigen zu Beginn des Zutropfens von Säure. Dies ist damit zu erklären, daß bei der großen Na-Ionenkonzentration (etwa  $\frac{1}{10}$  n.) die Vergrößerung der H-Ionenkonzentration zuerst nichts auslöst gegenüber der Verminderung der Na-Ionenkonzentration, die durch Zusatz von Säure und die dadurch erzeugte Vergrößerung

des Volumens der Lösung eintritt. Die Na-Ionenkonzentration beträgt zu Beginn  $\frac{1}{9}$  Mol pro Liter, beim neutralen Punkt nur mehr  $\frac{1}{10}$  Mol. Bei einer metallischen Na-Elektrode würde einer derartigen Verminderung ein Anstieg von 0,0026 Volt entsprechen. Der beobachtete Anstieg ist von dieser Größenordnung.

Im Gegensatz zu der Kurvenform bei NaOH sind die mit Kalilauge aufgenommenen Kurven von bilogarithmischer Ge-

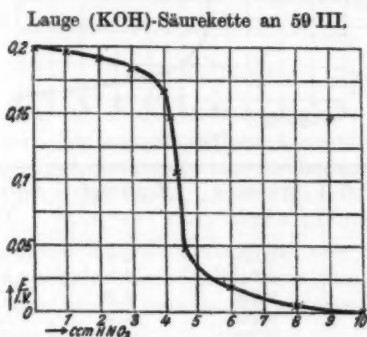


Fig. 11.

Zugetropft ccm	Spannung Volt	Zugetropft ccm	Spannung Volt
0	0,196	4,4	0,106
1	0,191	4,6	0,0457
2	0,186	6	0,0173
3	0,179	8	0,0052
4	0,162	10	0,0000
4,2	0,145		

stalt. Die maximalen Spannungsdifferenzen sind allerdings bei den Gläsern verschieden. Fig. 11 gibt den Gang KOH-HNO<sub>3</sub> bei 59 III.

Schließlich noch eine Kurve mit Ammoniak als Base bei Glas 997 III (Fig. 12). Die Zurückdrängung der Dissoziation von NH<sub>4</sub>OH durch die ersten Tropfen Säure ist deutlich erkennbar. Die Kurven mit Ammoniak bei den verschiedenen Gläsern sind der Form nach durchwegs ähnlich.

Ammoniak-Säurekette bei 397 III.

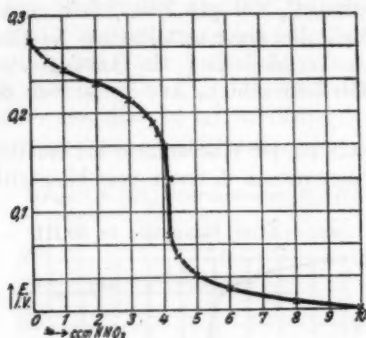


Fig. 12

Zugetropft ccm	Spannung Volt	Zugetropft ccm	Spannung Volt
0	0,269	4,0	0,165
0,5	0,245	4,11	0,132
1,0	0,236	4,20	0,0762
2	0,223	4,4	0,0524
3	0,208	5,0	0,0334
3,5	0,195	6,0	0,0203
3,7	0,187	8,0	0,0068
3,9	0,178	10,0	0,0000

Eine Zusammenstellung der für die einzelnen Gläser charakteristischen Werte gibt nachstehende Tabelle. Die angeführten Resultate bedeuten die maximalen Spannungsdifferenzen der Säure-Laugekette.

Glas	NaOH Säure	KOH Säure	NH <sub>4</sub> OH Säure	Säure NaOH	Säure KOH	Säure NH <sub>4</sub> OH
59 III	0,039	0,196	0,269	0,046	0,134	0,243
16 III	0,314	0,503	0,500	0,309	0,549	0,432
1447	0,174	0,227	0,313	0,121	0,306	0,296
397 III	0,083	0,298	0,267	0,104	0,248	0,280

Verhältnis der „Lösungsdrucke“ der Gläser bezgl. ihrer verschiedenen Elektrodenfunktionen.

Wir haben gesehen, daß jedes der untersuchten Gläser eine Reihe charakteristischer Elektrodenfunktionen aufweist.

Greifen wir z. B. das Glas 897 III heraus, so zeigt dies gegenüber einer Na-Ionenlösung das Verhalten einer Natriumelektrode, das Verhalten in Kaliumlösung ist ebenfalls nahezu das einer metallischen K-Elektrode. Außerdem besteht noch eine H-Elektrode und in Silberionenlösung eine Silberelektrode.

Man kann nun jeder dieser verschiedenen Elektroden einen „Lösungsdruck“ zuschreiben; dieser ergibt sich aus dem Werte der Potentialdifferenz Glas-Lösung, der bei einer Ionenkonzentration (oder genauer Ionenaktivität) 1 besteht. Als „Lösungsdruck“ ist also der Wert  $K$  zu verstehen, der sich aus der Formel

$$E = - RT \ln \frac{K}{c}$$

ergibt, wenn man für  $E$  die elektromotorische Kraft äußere Lösung-Glas für  $c$  die vorgelegte Ionenkonzentration einsetzt. Die erstere ergibt sich zwar nicht unmittelbar aus der Messung, aber je negativer bei gleicher Ionenkonzentration die gemessene elektromotorische Kraft ist, desto größer ist der dazugehörige Lösungsdruck. Eine absolute Messung ist aber nicht möglich; denn in die untersuchte Kette gehen stets zwei Glaspotentiale ein, die nicht unabhängig voneinander zu messen sind. Nämlich das Potential äußere Lösung-Glas und das Potential innere Lösung-Glas. Das letztere bleibt zwar konstant, da ja die Konzentration im Innern des Kölbchens ungeändert belassen wird, aber sein Wert ist unbekannt. Die Messung gibt unmittelbar nur die Differenz beider Potentiale.

Trotzdem ist aber ein Vergleich der „Lösungsdrucke“ möglich, wenn man nämlich dasselbe Kölbchen sukzessive in Lösungen gleicher Konzentration, aber mit *verschiedenem* Kation einhängt. Man kann so aus den erhaltenen Werten das Größenverhältnis der einzelnen „Lösungsdrucke“ entnehmen. Auch auf diese Weise sind die einzelnen Glassorten sehr deutlich zu charakterisieren.

Von jedem Glase wurden zwei Kölbchen unter genau denselben Verhältnissen in eine Reihe von Lösungen eingehängt und das Potential gemessen. Die Messung geschah frühestens 10 Stunden nach Einhängen des Kölbchens. Nach jeder Messung wurde das Kölbchen mit destilliertem Wasser abgespült. Die verwendeten Lösungen waren sämtlich  $1/10$  n.

Der Wert in Säure ist für alle Kölbchen willkürlich gleich Null gesetzt. Die nachstehende Tabelle zeigt, um wieviel der

gemessene Wert der E.M.K. (in Volt) höher bzw. tiefer liegt, als in Säure.

	59 III		397 III		1447		16 III	
	1	2	1	2	1	2	1	2
NaCl	-0,020	-0,032	-0,131	-0,135	-0,087	-0,104	-0,241	-0,277
KCl	-0,099	-0,101	-0,101	-0,100	-0,146	-0,161	-0,237	-0,217
HNO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
AgNO <sub>3</sub>	+0,060	+0,069	+0,023	+0,020				
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-0,230	-0,223	-0,245	-0,234

Bei Glas 59 III ist bemerkenswert, daß der Wert in  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub> um  $\frac{6}{100}$ — $\frac{7}{100}$  Volt höher liegt als der Wert in  $\frac{1}{10}$  n-HNO<sub>3</sub>. Daraus ergibt sich wieder deutlich, daß eine Zurückführung der gesamten elektromotorischen Eigenschaften der Gläser auf die H-Elektrodenfunktion allein unmöglich ist. Man müßte sonst der  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung eine H-Ionenaktivität größer als 1 zuschreiben (da einer Änderung der Aktivität um eine Zehnerpotenz ein Anstieg der elektromotorischen Kraft um 0,0577 Volt entspricht).<sup>1)</sup>

Bei den Gläsern 1447 und 16 III ist zu beachten, daß die Werte in  $\frac{1}{10}$  n-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei beiden Glassorten nahezu übereinstimmen. Wollte man das Potential in  $\frac{1}{10}$  n-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als durch Beeinflussung der H-Ionenaktivität erzeugt auffassen, dann müßte man der Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung eine H-Ionenaktivität von etwa  $10^{-5}$  zuschreiben.

Es ist anzunehmen, daß die erzielten Werte auch von der Reihenfolge der Versuche abhängen, denn die Veränderung, die die Glasoberfläche in einer Lösung erlitten, ist auf das Potential in der folgenden Lösung von einem Einfluß, der erst nach längerer Zeit schwindet. Auch ist die Dauer, die ein Glas mit einer Lösung in Kontakt war, von Bedeutung.

Immerhin zeigt sich durch diese Meßmethode ein Weg, auf relativ rasche Weise zu entscheiden, welche Ionen für das Potential der Gläser bedeutsam sind.

1) Dabei ist allerdings zu beachten, daß  $K$  nur dann eine Konstante ist, wenn in  $\frac{1}{10}$  n-Lösung eine für das betreffende Kation reversible Elektrode besteht. Ist dies nicht der Fall, so z. B. bei Glas 16 III in  $\frac{1}{10}$  n-NaCl-Lösung, dann hängt  $K$  von der Konzentration ab. Wir haben trotzdem auch solche Werte zum vorläufigen Vergleich in die Tabelle aufgenommen. Eine eingehende Erörterung wird an anderer Stelle erfolgen.

**Zusammenfassung.**

Durch Untersuchung der elektromotorischen Kräfte an Gläsern wird gezeigt, daß bei Anwendung hoher Feldstärken im Glase elektromotorische Gegenkräfte entstehen, die von der Größenordnung der äußeren Spannung sind.

Das elektromotorische Verhalten der Gläser in Lösungen als das einfacher Elektroden und Mischelektroden wird mit Erweiterung der in der Arbeit von K. Horovitz (Zeitschr. f. Physik, 15, S. 369, 1923) angeführten Messungen eingehend untersucht.

Schließlich wird gezeigt, daß man jede Glasart durch Aufsuchung ihrer „Lösungsdrucke“ bezüglich ihrer einzelnen Elektrodenfunktionen charakterisieren kann.

Wien, I. Physikalisches Inst. d. Universität.

(Eingegangen 24. Oktober 1923.)

## 2. *Über Aberration und Absolutbewegung; von Rudolf Tomaschek.*

1. Die Schwierigkeiten der gegenwärtigen Ätherphysik gründen sich vor allem auf die scheinbare Unmöglichkeit der gemeinsamen, widerspruchslosen Erklärung von vier Erscheinungsgruppen, welche charakterisiert sind durch 1. Welleneigenschaften des Lichts, 2. Aberration, 3. Michelsonversuch, 4. Doppelsternbeobachtungen. Es war einerseits das Gebäude der H. A. Lorentz'schen Vorstellungen, welches unter Durchführung der Vorstellung eines absolut ruhenden Äthers die Erscheinungen zusammenfassen konnte, zur Erklärung des Michelsonversuches aber eine neue Hypothese einführen mußte, deren physikalische Begründung mit Schwierigkeiten verknüpft und deshalb unbefriedigend ist. Ein anderer Weg ging aus von der Annahme eines mit den Körpern mitbewegten Äthers, gekennzeichnet durch die Hertz'sche Elektrodynamik, die Ritz'schen Anschauungen und die Stokessche Aberrationstheorie. Abgesehen von der Kompliziertheit der letzteren bereiten wohl die Doppelsternbeobachtungen<sup>1)</sup> und der negative Ausfall des Michelsonversuches mit außerirdischem Licht<sup>2)</sup> dieser Erklärungsart ein unübersteigbares Hindernis. Einen rein formalen Ausweg, unter Verzicht auf das anschauliche physikalische Denken, versuchte die Relativitätstheorie, welche jedoch, wie nicht zu leugnen ist, bereits sehr vielseitigen Bedenken unter-

1) De Sitter, Akad. Amsterdam 15. S. 1297. 1913; Phys. Zeitschr. 14. S. 1267. 1913; P. Guthnik, Astron. Nachr. 195. S. 266. 1913. Diese Überlegungen sind wohl trotz neuerer Einwände als stichhaltig anzusehen. Vgl. M. La Rosa, Lincei Rend. (5) 32. [1] S. 590; [2] S. 117. 1923; Castelnovo, *ibid.* (1) S. 598. 1923; G. Sagnac, C. r. 174. S. 376. 1922.

2) R. Tomaschek, Astron. Nachr. 219. Nr. 5251; Ann. d. Phys. 73. S. 105. 1924.

liegt<sup>1)</sup>, vor allem aber prinzipiell einer anschaulichen bildmäßigen Erfassung der Erscheinungen aus dem Wege geht, wie dies am stärksten durch die „Abschaffung des Äthers“ charakterisiert ist.

2. Es hat nun neuerdings Herr Lenard in seiner Abhandlung über „Äther und Uräther“<sup>2)</sup> einen neuen Weg gezeigt. Dieser gestattet unter Berücksichtigung aller bisher vorhandenen Kenntnisse eine widerspruchslöse, anschauliche Zusammenfassung aller bis jetzt den Äther und die in ihm ablaufenden Erscheinungsguppen betreffenden Erfahrungen. In Verfolgung dieser Vorstellungen hat sich eine schärfere Beleuchtung des Aberrationsproblems ergeben, wobei seine Wichtigkeit für unsere Kenntnis von der Absolutbewegung deutlich klar wurde. Bei der fundamentalen Rolle<sup>3)</sup>, welche die Aberration in der Klärung der Ätherfrage spielt, scheint es sehr wesentlich zu sein, die hierdurch gegebenen Hinweise etwas näher zu untersuchen.

Wenn nun, wie die Erfahrung offenbart, den Aberrationserscheinungen etwas Absolutes anhaftet, muß sich dies aber auch in irgendeiner Weise in Schwierigkeiten zeigen, welchen die Erklärung dieser Erscheinungen in der Relativitätstheorie begegnet. Solche Schwierigkeiten sind auch tatsächlich vorhanden, wie im folgenden im Einzelnen gezeigt werden soll, wo es sich ergibt, daß die bisherige Behandlung des Aberrationsproblems in der Relativitätstheorie einer gründlichen Revision

1) Vgl. z. B. Lenard, Ann. d. Phys. 73. S. 102, Anm. 2. 1924; im Folgenden als „Licht“ zitiert, auch bereits „Relpr. Äther, Gravitation“, 3. Aufl. 1921, Hirzel. Ferner z. B. H. Dingler, Relativitätstheorie und Ökonomieprinzip. 1922, Hirzel u. S. Mohorovičič, Die Einsteinsche Relativitätstheorie. 1923, W. de Gruyter.

2) Jahrb. f. Radioaktivität 1920; auch einzeln und ausführlicher bei Hirzel, Leipzig, 2. Aufl. 1922; im folgenden nach der 2. Aufl. als „Uräther“ zitiert.

3) Hr. Einstein sagt z. B.: „Ich erwähne hier als besonders wichtig, daß die Relativitätstheorie in überaus einfacher Weise in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Einflüsse abzuleiten gestattet, welche das von den Fixsternen zu uns gesandte Licht durch die Relativbewegung der Erde gegen jene Fixsterne erfährt. Es ist dies die jährliche Wanderung des scheinbaren Ortes der Fixsterne infolge der Erdbewegung um die Sonne (Aberration).“ [„Über spez. u. all. Rth.“ 14. Aufl. 1922; Vieweg, S. 33. (Im Orig. kein Sperrdruck.)] Daß dies jedoch nicht mit der Erfahrung übereinstimmt, wird in vorliegender Abhandlung gezeigt.

bedürfte, welche aber nicht ohne die auch sonst schon hervorgetretenen starken gedanklichen Schwierigkeiten für dieselbe wäre.

3. Das Wesentliche der Aberrationserscheinungen ist die durch Erfahrung gegebene Tatsache, daß *sie unabhängig von der Bewegung der Lichtquelle sind*.

Hierauf ist vor kurzem von Herrn Lenard hingewiesen worden. Diese Unabhängigkeit wird sofort klar bei Betrachtung des von ihm gegebenen Beispiels<sup>1)</sup>, welches, da es den Ausgangspunkt für die nachfolgenden Betrachtungen bildet, hier etwas ausführlich dargestellt sei.



Fig. 1.

$D_1$  und  $D_2$  seien zwei Doppelsternkomponenten (Fig. 1), deren Bahnebene nahe der Gesichtslinie der Erde  $E$  liegen möge. Würde der Aberrationswinkel von der relativen Geschwindigkeit zur Erde abhängen, so müßten sehr merkliche Aberrationsverschiebungen infolge der wechselnden Relativbewegungen zur Erde vorkommen. Es müßten z. B. unter Umständen sehr bedeutende scheinbare Winkeltrennungen der beiden Komponenten auftreten und zwar gerade dann, wenn das Fehlen von Spektralliniendoppelung das Gegenteil erwarten läßt, nämlich wenn  $E$ ,  $D_1$  und  $D_2$  sich annähernd in einer geraden Linie befinden. Von einem Auftreten derartiger Verschiebungen ist aber nichts bekannt. Die Bewegung der Lichtquelle hat also keinen Einfluß auf die Aberrationserscheinungen.

4. Wir wollen zunächst kurz die Gedankengänge Herrn Lenards betrachten, um zu sehen, in welchem Sinne sich hier etwas Absolutes offenbart.

Die Grundvorstellungen sind folgende:<sup>2)</sup>

1. Jeder Himmelskörper hat seinen eigenen Äther, den er wie eine verwaschene Hülle mit sich führt.
2. Der Raum ist erfüllt vom Uräther<sup>3)</sup>, welcher an der Bewegung der Materie nicht teilnimmt.

1) „Licht“ S. 92.

2) „Uräther“ S. 21.

3) Vgl. auch „Licht“ S. 97.

Ein auf einem Himmelskörper emittiertes Lichtquant läuft zunächst im Äther dieses Körpers, da er in überwiegender Menge vorhanden ist.<sup>1)</sup> Entfernt sich das Lichtquant von dem betreffenden Himmelskörper, so gelangt es immer mehr unter den Einfluß des Uräthers, da der Äther des Himmelskörpers immer spärlicher wird. Die Lichtquanten haben nun, wie man schließen muß, die Eigenschaft, Lichtgeschwindigkeit relativ zu dem Äther anzunehmen, in dem sie laufen<sup>2)</sup>. Das Lichtquant, welches also ursprünglich Lichtgeschwindigkeit relativ zum emittierenden Himmelskörper<sup>3)</sup> hatte, nimmt allmählich Lichtgeschwindigkeit relativ zum Uräther = „absolute Lichtgeschwindigkeit“ an, so daß in genügender Entfernung nichts mehr von den Eigenbewegungen des emittierenden Sternes zu merken ist<sup>4)</sup>. Daß hierbei auch die seitliche Komponente weggedämpft wird<sup>5)</sup>, zeigen die Erscheinungen an Doppelsternen in dem oben erwähnten Beispiel. Alles kosmische Licht<sup>6)</sup>, welches den Beobachter auf der Erde erreicht, kommt demnach aus dem gleichen System, dem Uräther, relativ zu welchem seine Lichtgeschwindigkeit zu rechnen ist. Das Licht von verschiedenen Fixsternen unterscheidet sich also weder in seinen transversalen noch seinen longitudinalen Eigenschaften voneinander und das System des Uräthers ist ein absolutes. Das aus dem Uräther mit Lichtgeschwindigkeit relativ zu diesem kommende Licht nimmt im Erdäther Lichtgeschwindigkeit relativ zum Erdäther an<sup>7)</sup>. Die Aberration kommt dabei zustande entweder durch Bestehenbleiben der seitlichen aus dem Uräther stammenden Bewegungs-komponente, was unmittelbar auf die übliche Konstruktion führt,

1) Dies ergibt sich aus dem negativen Ergebnis aller bisher bekannten Versuche zur Erkennung der absoluten Erdgeschwindigkeit, einschließlich des Michelsonschen, ferner aus den Versuchen von Sagnac, Harress und Majorana. Vgl. „Uräther“ S. 31.

2) Dies zeigt der Michelsonversuch mit Fixsternlicht. „Licht“, S. 99; vgl. auch R. Tomaschek, a. a. O.

3) Daß die Bewegung des Atoms oder der Lichtquelle auf dem Himmelskörper nicht in Betracht kommt, ist in „Uräther“ S. 28 angeführt.

4) Dies folgt aus den Erscheinungen an Doppelsternen. De Sitter, a. a. O.

5) Dies braucht jedoch nicht nach demselben Gesetz zu erfolgen, wie die Beeinflussung der longitudinalen Geschwindigkeit.

6) Ob dies auch für Mondlicht gilt, ist noch zweifelhaft.

7) Vgl. Anm. 2.

oder durch Drehung der Wellenebene, wie sich aus den Maxwell'schen Beziehungen ergibt<sup>1)</sup>, indem sich die Querkomponente mit der Längsgeschwindigkeit zu einer Resultierenden vereinigt, welche die Strahlrichtung darstellt und in welcher Lichtgeschwindigkeit relativ zum umgebenden Äther anzunehmen ist. Welche von beiden Vorstellungen hier zugrunde gelegt wird, ist für das Folgende unwesentlich. Das wichtige Ergebnis ist, daß die Aberration sich als *unabhängig* von der Bewegung der Lichtquelle zeigt und daß nur die „absolute“ Bewegung der Erde (nämlich relativ zum Uräther) maßgebend ist. Die Aberration setzt uns zwar nicht in den Stand, Größe und Richtung dieser Bewegung anzugeben, aber die feststellbare Differenz zwischen zwei Bewegungszuständen gegenüber dem Uräther zeigt uns die tatsächliche Existenz dieser Absolutbewegung an.

5. Betrachten wir nun die üblichen Ableitungen der Relativitätstheorie. Die Äußerung Herrn Einsteins haben wir bereits oben angeführt<sup>2)</sup>. Herr W. Pauli sagt in seiner Darstellung in der Enzyklopädie der math. Wissenschaften<sup>3)</sup>, nachdem er die Aberration, wie üblich, aus dem relativistischen Additionstheorem der Geschwindigkeiten abgeleitet hat: „Die Relativitätstheorie bringt hier insofern eine prinzipielle Vereinfachung, als die Fälle bewegte Lichtquelle — ruhender Beobachter und ruhende Lichtquelle — bewegter Beobachter völlig identisch werden.“ Dies widerspricht aber den Tatsachen<sup>4)</sup>. Ebenso wenig entspricht die im Zusammenhang mit dem Dopplereffekt daselbst durchgeführte strengere Ableitung der Erfahrung, falls sie, wie dort angegeben, tatsächlich die astronomisch beobachtbare Aberration ausdrücken soll<sup>5)</sup>. Wir wollen im folgenden die Ableitung anführen, wie sie von Herrn v. Laue in seinem bekannten Buche gegeben ist.<sup>6)</sup> Zunächst wird die Formel der Strahlrichtung aus der Strahlgleichung und deren

1) Näheres hierüber siehe „Licht“ S. 95.

2) S. 137, Anm. 3.

3) Bd. V, 2, S. 563; auch einzeln bei Teubner 1921.

4) Derartige, den Tatsachen gegenüber unrichtige Darstellungen sind auch sonst, ohne Bezugnahme auf die Relativitätstheorie zu finden; z. B. F. Hayn, Astron. Nachr. 211. S. 192. 1920.

5) a. a. O., S. 566.

6) „Die Relativitätstheorie“ I. 4. Aufl. Vieweg 1921. S. 121ff.

Transformation mittels der aus dem relativistischen Additionstheorem der Geschwindigkeiten folgenden Formeln abgeleitet. Es ergibt sich

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\sin \vartheta' \sqrt{1 - \beta^2}}{\cos \vartheta' + \beta},$$

wobei  $\vartheta$  die Strahlrichtung im ruhenden System,  $\vartheta'$  die im bewegten System ist und  $\beta$  die relative Geschwindigkeit der beiden Systeme ausgedrückt in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Diese Formel führt unmittelbar zu untenstehender Konstruktion (Fig. 2). Es heißt nun weiter: „Sendet ein im Bezugssystem  $K'$  ruhender Fixstern der Erde (System  $K$ )

Licht zu in der Richtung  $\overrightarrow{AB}$ , so hat dieser Strahl für den Beobachter auf der Erde die Richtung  $\overrightarrow{AF}$ . So findet die Aberration ihre Erklärung. Mit der elementaren, der Beobachtung angepaßten Theorie stimmt diese Erklärung überein, wenn man zwischen den Punkten  $D$  und  $F$  nicht zu unterscheiden braucht, d. h. wenn man  $\beta^2$  gegen 1 vernachlässigen kann.“

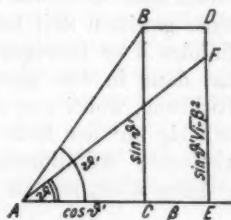


Fig. 2.

Diese Erklärung würde auch solange nicht mit der Erfahrung in Widerspruch stehen, solange die Fixsterne gegenüber dem Sonnensystem nur geradlinige gleichförmige Relativgeschwindigkeiten besitzen, was im Sinne der Erklärung zur Aberration eine zwar für jeden Fixstern verschiedene Konstante hinzubrächte, deren Größe zu ermitteln zwar für uns nicht möglich ist, die aber auch für uns nicht merkbar wäre. Dies ist wohl auch die Auffassung, die man gewöhnlich über den Einfluß der Relativbewegungen der Fixsterne auf die Aberrationserscheinungen hat<sup>1)</sup>. Die Sachlage wird jedoch sofort anders, wenn wir etwa die obige Betrachtung über Doppelsterne hinzuziehen<sup>2)</sup>. Sie zeigt, daß als System  $K'$  nicht, wie in

1) Vgl. z. B. M. v. Laue, a. a. O., S. 27.

2) Die übliche relativistische Ableitung führt auch sonst noch zu verschiedenen, nicht aufrecht zu erhaltenden Folgerungen. Vgl. z. B. A. Kopff, Phys. Zeitschr. 28. S. 120 und S. 255. 1922; P. Epstein, Phys. Zeitschr. 24. S. 64. 1923. Wir wollen uns jedoch im folgenden auf obiges Beispiel beschränken.

allen diesen Ableitungen, das System des Fixsterns genommen werden darf, da es sonst auf die Relativbewegung Erde-Fixstern ankäme, was, wie gezeigt, zu unmöglichen Folgerungen führt. Wir sehen also, daß die übliche relativistische Ableitung der Aberration gegenüber der Erfahrung versagt.

Herr A. Kopff hat nun in einer kurzen Berichtigung zu einem Aufsatz über Aberration<sup>1)</sup> eine Auffassung dargestellt, welche den obigen Schwierigkeiten zu entgehen scheint. Da dort die Ableitung nur sehr kurz angedeutet ist, möchte ich hier eine etwas eingehendere Darstellung versuchen: Die Erde befinde sich zu einer gegebenen Zeit im System  $K$ . Ein Lichtstrahl habe in diesem System eine bestimmte Richtung. Nach einer gewissen Zeit befinde sich aber die Erde im System  $K'$  (infolge ihrer Bewegung um die Sonne). Derselbe Lichtstrahl hat dann in dem gestrichelten System eine um  $\alpha$  veränderte Richtung, wobei  $\alpha$  = der Differenz der Richtungen gegen eine beliebig auf der Erde festgelegte Richtung, nach dem relativistischen Additionstheorem der Geschwindigkeiten zu berechnen wäre, so daß also in der Endformel

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\sin \vartheta' \sqrt{1 - \beta^2}}{\cos \vartheta' + \beta}$$

die Relativgeschwindigkeit der beiden Systeme für die Aberration maßgebend ist, also die Geschwindigkeitsdifferenz der Erde an verschiedenen Stellen ihrer Bahn, wie dies der Erfahrung entsprechen würde. Es rührt also die Aberration nach dieser Darstellung daher, daß die Erde fortwährend in andere Systeme übergeht. Zunächst scheint sich also das Relativitätsprinzip nur auf die beiden Systeme  $K$  und  $K'$  zu beziehen und seine Anwendung würde bedeuten, daß es gleichgültig ist, welches von den unendlich vielen Bezugssystemen, die die Erdbahn erfüllen, man als Ausgangspunkt nehmen, bzw. welches man als ruhend oder bewegt betrachten will. Diese Erklärung erschöpft die Tatsachen aber nicht vollkommen, sondern sie enthält, wie im folgenden gezeigt werden soll, implizite die Bezugnahme auf ein anderes und zwar, wie sich ergibt, absolutes Bezugssystem, eine Tatsache, welche die Unhaltbarkeit der Grundauffassung der Relativitätstheorie, der die Existenz

1) a. a. O., S. 255.

eines derartigen Systemes vollkommen fremd ist, ersichtlich macht.<sup>1)</sup>

7. Die vorstehend angeführte Deutung läuft also auf die Aussage hinaus, daß alles, was wir durch die Aberration feststellen könnten, nur die Tatsache sei, daß sich die Erde von einem System  $K$  in ein relativ zu diesem nach Größe und Richtung bewegtes System  $K'$  begeben habe. Allein diese Deutung kann nicht zutreffen: Denn das System des Fixsternstrahles, dessen Richtung in beiden Systemen festgestellt wird, spielt bei der Ableitung eine wesentliche Rolle, wenn es auch daselbst nicht ausdrücklich ausgesprochen ist. Dies zeigt sich sofort, wenn man sich tatsächlich streng auf die beiden mit den verschiedenen Bewegungszuständen der Erde verbundenen Systeme beschränkt, also etwa den Lichtstrahl einer irdischen Lichtquelle nehmen wollte. Dann läuft er ebenfalls das eine Mal im System  $K$  und das andere Mal im System  $K'$ . Dennoch können wir auf diese Weise niemals die Systemänderung der Erde konstatieren. Dies wäre aber die einfache Anwendung des Relativitätsprinzips, wenn es sich nur um Vorgänge in den beiden Systemen  $K$  und  $K'$  handeln würde. Es spielt aber, wie oben erwähnt, bei den beobachtbaren Aberrationserscheinungen noch ein drittes System mit und zwar ist dies das System des Fixsternstrahles. Erst durch Bezugnahme auf dieses wird die Bewegung erkennbar. Der Grund ist, daß wir eben keine Möglichkeit haben, die Richtung des Lichtstrahles auf der Erde absolut festzulegen, so daß wir den Gang des Lichtstrahles in der zweiten Erdstellung mit dem in der ersten Erdstellung vergleichen könnten. Wohl ist das aber mit dem Lichtstrahl des Fixsternes der Fall. Erst dieser dient als feste Marke, gegenüber welcher die Geschwindigkeitsänderung festgestellt wird. Die Absolutheit der Richtung des Fixsternstrahles ist also eine Voraussetzung, welche stillschweigend bei der obigen Annahme gemacht wird. Wir stellen

1) Anm. bei der Korrektur: Es ist von Interesse, daß die für die strenge Durchführung der Relativitätstheorie vorliegenden Schwierigkeiten auch von relativistischer Seite gefühlt zu werden scheinen, wie denn auch A. S. Eddington (Raum, Zeit und Schwere, Vieweg 1923) schließlich zur Festlegung eines absoluten Systems kommt. Es ist nicht schwer, die dort durchgeführten Überlegungen in die Äthersprache zu übersetzen; dadurch verliert aber die Relativitätstheorie prinzipiell das für sie charakteristische Gepräge.

also in Wirklichkeit die Änderung der Relativbewegung zu einem mit dem Lichtstrahl fest verbundenen Koordinatensystem fest.<sup>1)2)</sup>

Dieses Koordinatensystem ist aber nichts anderes als das des Uräthers, den wir ja als den Träger der Fixsternstrahlen betrachten und der ihnen die „absolute“ Lichtgeschwindigkeit aufprägt.<sup>3)</sup> Will man die Erde als ruhend betrachten, was man der Vereinfachung mancher Betrachtungen halber stets tun kann, so erscheint also die Aberration als eine Drehung der Fixsternstrahlen infolge der Änderung der Bewegung des Uräthers relativ zum Erdäther. Das wesentliche hierbei ist, daß es infolge des Vorhandenseins des Uräthers überhaupt möglich ist, eine absolute Richtung, gegen welche die Drehung gemessen wird, festzulegen, ein Umstand, welchen die Relativitätstheorie ihrem Prinzip nach nicht beachten kann, wodurch sie zur Darstellung der beobachtbaren Wirklichkeit ungeeignet wird.

8. Im Vorliegenden ist gezeigt, daß die übliche Ableitung, welche die Relativitätstheorie von den Aberrationserscheinungen gibt, nicht mit der Erfahrung übereinstimmt und daß eine Ab-

1) Daß wir durch die Aberration nicht direkt die relative Geschwindigkeit gegenüber diesem System feststellen können, rührt daher, daß es uns nicht möglich ist, in dieses System überzugehen und darin Beobachtungen anzustellen. Wir können infolgedessen nur Geschwindigkeitsdifferenzen gegenüber diesem System feststellen. Daß es aber vielleicht nicht ganz unmöglich ist, in den Bereich dieses Systems zu kommen, scheinen die neueren, wohl teilweise positiv ausgefallenen Wiederholungen des Michelsonversuches auf hohen Bergen (Phys. Rev. 18. S. 407. 1922) anzudeuten. Es ist ferner sehr bemerkenswert, daß die tatsächliche Festlegung dieses absoluten Koordinatensystems durch genügend genau ausgeführte Aberrationsmessungen wohl durchführbar erscheint. Es sind sogar so zu deutende ausführliche Vorschläge bereits vor längerer Zeit ausgearbeitet worden. Vgl. W. Münch, Dissert. Berlin 1905; auch H. Battermann, Dissert. Berlin 1881; ferner L. Courvoisier, Astron. Nachr. 213. S. 281; 214. S. 33. 1921.

2) Dieses ist nunmehr insofern noch willkürlich, als es nach heutigen Kenntnissen noch eine konstante, geradlinige Bewegung gegen andere gleichberechtigte Bezugssysteme besitzen kann. Vgl. jedoch die vorhergehende Anmerkung. Wesentlich ist die tatsächliche Möglichkeit, die Richtung des Lichtstrahles festzuhalten und daran die Bewegung der Erde zu erkennen.

3) Es ist daher Aberration nach unserer Vorstellung nur eine Eigenschaft von aus Uräther kommendem Licht. Vgl. S. 139 Anm. 6.

änderung der Ableitung, wie sie von relativistischer Seite vorgenommen wurde, die Bezugnahme auf ein „absolutes“ Bezugssystem stillschweigend mit einbegriffen enthält. Stellen wir uns hingegen auf den Standpunkt der anschaulichen Äthervorstellung, so ist das Bestehen der von der Bewegung der Lichtquelle unabhängigen Aberrationserscheinungen als ein erneuter<sup>1)</sup> Hinweis auf die Existenz eines von den Feldern und Einflüssen der Materie unabhängigen Mediums, des Uräthers, aufzufassen. Er darf als Fundamentalsystem in dem Sinne betrachtet werden, daß man eine Bewegung relativ zu ihm als „absolute“ bezeichnen kann.

Es zeigt sich auch im Vorliegenden die Überlegenheit einer anschaulichen Vorstellung<sup>2)</sup>, sobald es sich darum handelt, die tieferen Zusammenhänge und Grundlagen der Erscheinungskomplexe der Ätherphysik zu analysieren.

Heidelberg, Radiologisches Institut, September 1923.

1) Über die anderen Gründe vgl. „Uräther“ S. 22, „Licht“ S. 97.

2) Diese Überlegenheit hat sich auch an anderen Stellen gezeigt, z. B. Massenproportionalität der Energie (Lenard, „Uräther“, S. 41), Schwere des Lichtes (Soldner, Lenard, „Uräther“, S. 43, „Licht“, S. 91), Rotverschiebung (Lenard, „Licht“, S. 101), welche Effekte sämtlich ohne Relativitätstheorie ableitbar sind, wobei jedoch die anschauliche Ableitung noch neue Möglichkeiten und Zusammenhänge ergibt.

(Eingegangen 10. Oktober 1923.)

### 3. *Über Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen; von Richard Vieweg.*

(Auszug aus der Dresdener Dissertation; Juli 1923.)

#### § 1. *Einleitung.*

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gasgehalt<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß die Befreiung der Metalle von Gasen durch Glühen im Hochvakuum sehr weit getrieben werden kann; kurzes Glühen bringt die dem Metalle aufgelagerte Schicht weg, die Fortsetzung der Entgasung führt zur Austreibung auch zwischen die Metallatome eingelagerter Gasmoleküle. Durch geeignete Prüfmaßnahmen ist es gelungen, die Ergebnisse der Entfernung adsorbierter und absorbierter Gase gegen die mannigfachen bei den Versuchen auftretenden Fehlerquellen sicherzustellen. Da so die Möglichkeit besteht, den Gasgehalt einer Metallplatte einigermaßen zu beherrschen, insbesondere die Oberflächenschicht leicht zu beseitigen, ohne das aufgenommene Gas stärker anzugreifen, bietet sich eine neue experimentelle Grundlage auch für das Studium der Kontaktpotentiale.

Gelang es, die Änderung des Oberflächenbelags bis zur völligen Beseitigung durchzuführen und hierbei den Voltaeffekt messend zu verfolgen, so mußte sich eine Entscheidung über den Einfluß der Gasschicht fällen lassen. Ferner mußte eine Steigerung der Entgasung bis zu möglicher Gasfreiheit den Anteil der eingelagerten Gasmoleküle zu beurteilen gestatten. Es zeigte sich also ein Weg, das alte, noch ungelöste Problem, den Mechanismus der Bildung von Kontaktpotentialdifferenzen<sup>2)</sup> kennen zu lernen, seiner Lösung einen Schritt näher zu bringen. In dieser Richtung habe ich auf Anregung des inzwischen verstorbenen Hrn. Geheimrat Hallwachs

1) Vgl. W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. 21. S. 541—566. 1910.

2) Im folgenden auch mit KPD abgekürzt.

Versuche unternommen, bei denen von den oben angedeuteten, im Dresdener Physikalischen Institut gesammelten Erfahrungen in der Entgasung von Metallen im Vakuum Gebrauch gemacht werden konnte. Die Durchbildung der Methode und die Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

## § 2. Die Schaltung.

Unter den mannigfachen zur Bestimmung von Kontaktpotentialdifferenzen ersonnenen Verfahren ist das von Volta bei seinem Fundamentalversuch angewandte nach mehrfacher, verbessernder Ausgestaltung das am meisten gebrauchte geblieben. Es ist auch bei der hier zur Darstellung gelangenden Arbeit aus noch zu besprechenden Gründen benutzt worden. Die beiden zu untersuchenden Metalle dienen als Platten eines Kondensators. Man stellt entweder durch direkte Berührung oder — zur Vermeidung störender Veränderung der Oberfläche des einen Metalls durch das andere — bei getrennten Platten mittels eines Leiters Kontakt her, wobei eine von der Art der vorliegenden Metalle abhängige Elektrizitätsmenge geschieden wird. Entfernt man jetzt unter Aufhebung der Berührung die eine Platte von der anderen, d. h. vermindert man die Kapazität des Kondensators, so wird ein dieser Verringerung entsprechender Teil der geschiedenen Elektrizität frei, fließt auf das mit der Platte verbundene Elektrometer über und bewirkt dort einen Ausschlag, der ein Maß der Kontaktpotentialdifferenz gibt. Die bei direkten quantitativen Messungen der Kontaktpotentialdifferenz mit dem Elektrometer sehr hinderlichen Kapazitätsschwierigkeiten werden weitgehend behoben durch die von Pellat<sup>1)</sup> (1880) angegebene Kompensationsmethode, die allerdings wohl schon beinahe zwei Jahrzehnte früher von W. Thomson<sup>2)</sup> gebraucht und gelehrt wurde. Es wird das von Poggendorff herrührende Verfahren der Kompensation elektromotorischer Kräfte auf den Voltaschen Fundamentalversuch übertragen.

In Fig. 1 ist die Schaltung schematisch dargestellt. Die kontaktelektromotorische Kraft wird durch eine hilfs-elektro-

1) H. Pellat, Journ. de Phys. 9. S. 145—152. 1880.

2) Lord Kelvin, Phil. Mag. [5] 46. S. 82. 1898.

motorische Kraft ausgeglichen. In unserem Falle beträgt also die Kontaktpotentialdifferenz zwischen  $M_1$  und  $M_2$ <sup>1)</sup>:

$$M_1/M_2 = -\frac{a}{b} \cdot A \text{ Volt,}$$

wenn die Spannung  $A$  der Hilfsspannungsquelle in Volt gegeben ist und  $a, b$  die Größen der Kompensationswiderstände bezeichnen.

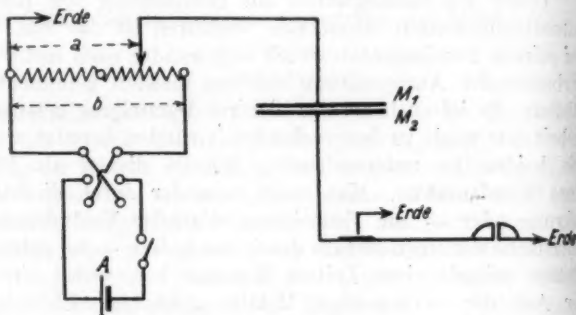


Fig. 1. Schaltungsschema.

### § 3. Das Elektrometer.

Da bekannt war, daß die Entgasung der Metalle von der Gleichmäßigkeit des Glühens abhängig ist, daß also nur Streifen von geringer Oberfläche als Metallplatten zur Verwendung gelangen konnten, mußte Wert auf ein Elektrometer von möglichst kleiner Kapazität gelegt werden. Da ferner die zu messenden Berührungspotentiale im ganzen Bereich zwischen 0 und etwa 1 Volt liegen mußten, war zu fordern, daß sich auch sehr kleine Potentialdifferenzen noch gut messen ließen, daß also das Elektrometer auch hohe Empfindlichkeit besaß. Als Instrument, das beiden Bedingungen genügte, bot sich ein Zylinderquadrantenelektrometer nach Kleiner<sup>2)</sup> dar. Der

1) Symbolisch wird im folgenden die KPD zwischen  $M_1$  und  $M_2$ , d. h. das Potential von  $M_1$ , vermindert um das Potential von  $M_2$ , mit  $M_1/M_2$  bezeichnet.

2) Kleiner, Vierteljahrsschrift d. Naturforsch. Ges. Zürich 51. S. 226. 1906.

Apparat hatte schon zu mehreren Untersuchungen<sup>1)</sup> auch kontaktelektrischer Art Verwendung gefunden. Dank den geringen Dimensionen von Quadranten und Nadel blieb die Kapazität bei symmetrischer Nadellage klein (etwa 3 cm). Die Empfindlichkeit des Elektrometers konnte in Nadel-schaltung bei 2,1 m Skalenabstand und 40 Volt Nadelhilfs-spannung durch Neigung der Quadranten bis auf 5000 Skt./Volt gebracht werden, doch war diese hohe Empfindlichkeit nicht konstant zu erhalten. Hingegen konnten 2500 Skt./Volt während längerer Zeit (mehrere Wochen) fast unverändert erzielt werden, nachdem der ganze Apparat noch mit einem aus starkem Karton gefertigten Kasten mit möglichst kleiner Beobachtungs-öffnung umgeben war, der genügend Schutz gegen Störungen durch Luftströmungen gewährte. Im allgemeinen gelangten für die Messungen nur Empfindlichkeiten bis zu 2500 Skt./Volt zur Anwendung, da weitere Steigerung nur durch Schief-stellung der Quadranten erreicht werden konnte und hierbei — selbst abgesehen von der wachsenden Instabilität — der Vor-teil, den die Empfindlichkeitszunahme bot, durch gleich-zeitige Vergrößerung der Kapazität rückgängig gemacht wurde.

Für elektrostatischen Schutz der Leitung zum Elektro-meter sorgten geerdete Weißblechkästen von quadratischem Querschnitt (7,5 cm Seitenlänge). Zum Halten des in der Mitte der Kästen geführten Drahtes dienten Schellackstützen, bei denen auf gut glasierte Oberflächen geachtet wurde, Stützen mit auch nur geringen Rissen isolierten jedenfalls nur kurze Zeit genügend. Als Erdschlüssel diente ein amalgamierter Silberstift, der ein gleichfalls gut amalgamiertes Kupferblech berührte, das auf dem Draht zwischen Platte und Elektro-meter aufgelötet war. Um bei sämtlichen in der Meßschaltung vorkommenden Erdungen definierte Verhältnisse zu haben, insbesondere, um etwaige Kontaktpotentialdifferenzen in den Erdleitungen zu vermeiden oder doch an einer Stelle zu fixieren, bestanden alle Erdungsdrähte aus gleichem Material (Messing) und zweigten von einem ebensolchen Kreise ab, der seinerseits am Messinghahn einer im übrigen aus Bleirohr bestehenden Wasserleitung verlötet war.

Als Spannungsquelle (A, vgl. Fig. 1) für die Kompen-

1) H. Beil, Ann. d. Phys. 31. S. 849. 1910; H. J. van der Bijl, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 330. 1913.

sation wurde ein Akkumulator benutzt, dessen EMK von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit einem Weston-Normalelement geprüft wurde und hinreichend konstant war. Zur Spannungsteilung dienten zwei Stöpselwiderstände, von denen der eine von 0,1—1111 Ohm, der andere in den Stufen 9, 99, 999 Ohm veränderlich war.

#### § 4. Die kontaktelektrische Zelle.

Das Thomson-Pellatsche Meßverfahren erwies sich aus zwei Gründen als günstig: Einmal gestattete es von vornherein bequem — leichter z. B. als die Methoden<sup>1)</sup>, bei denen die Bestimmung der Voltaspannung zwischen einem fest verbundenen Metallpaar erfolgt —, jedes der Metalle für sich zu erhitzen; zweitens sind bei ihm die elektrischen Verhältnisse gut zu überblicken, besser z. B., als bei den Verfahren<sup>2)</sup>, für welche die Ionisierung des Zwischenraumes zwischen den Metallen zur Messung nötig ist. Allerdings wäre andererseits die bei diesem Wege gegebene Vermeidung einer Bewegung der Platten im Hinblick auf die Schwierigkeit der Werkstellung im Hochvakuum von nicht zu unterschätzendem Vorteil gewesen.

Die nächste Aufgabe war, nachdem als Meßmethode die auf der Änderung einer Kondensatorkapazität beruhende gewählt war, technischer Natur und bestand in einer zweckmäßigen Vereinigung von Beweglichkeit und Glühbarkeit im luftverdünnten Raume. Die Erfüllung aller drei gestellten Bedingungen, der *Beweglichkeit*, der *Glühbarkeit* und der *Vergleichbarkeit* mit ungeglühten Metallen ließ sich freilich nur in einer ziemlich verwickelten Apparatur ermöglichen. Diese ist im Schnitt in Fig. 2 skizziert.

a) *Der Bewegungsmechanismus.* Man kann recht verschieden vorgehen, um einen Körper im Leeren eine zwangsläufige Bewegung vollziehen zu lassen. Für den vorliegenden kontaktelektrischen Fall handelte es sich darum, den Abstand zweier Metallplatten unter möglichster Wahrung ihrer Parallelität zu vergrößern. Die Entfernung der Folien erfolgte mit Hilfe einer elektromagnetischen Vorrichtung. Ein zylindrischer Eisen-

1) Vgl. z. B. F. Spiers, Phil. Mag. [5] 49. S. 79—90. 1900.

2) Vgl. z. B. H. Greinacher, Ann. d. Phys. [4] 16. S. 708—734. 1905.

kern ( $K_1, K_2, K_3$ ), an dem der Halter der Meßplatte durch einen Messingstab und ein Bernsteinstück starr und isoliert befestigt war, wurde in einem Glasrohr geführt, über das eine Spule ( $Sp_1, Sp_2, Sp_3$ ) geschoben werden konnte. Die Spule befand sich ihrerseits auf einem (in der Figur nicht mitgezeichneten), auf Schienen leicht laufenden Wagen, der sich durch Fadenzüge vom Beobachtungsplatze aus nach beiden Richtungen bewegen ließ. Schienenführung und Wagen-

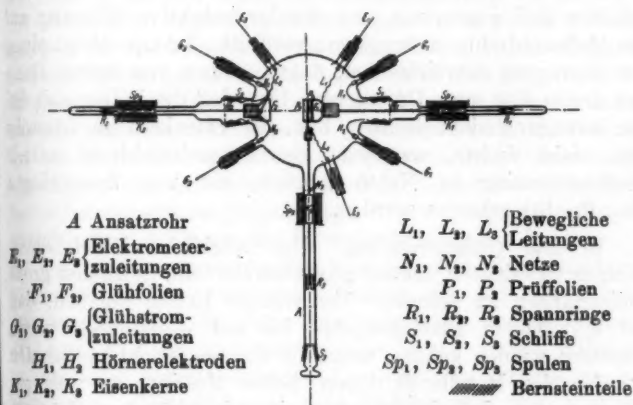


Fig. 2. Skizze der Meßzelle.

höhe waren so bemessen, daß auch bei der Bewegung die Spule koaxial mit dem Glasrohr blieb. Bei Bewegung der stromdurchflossenen Spulen ( $Sp_1, Sp_2, Sp_3$ ) wurden die Eisenkerne ( $K_1, K_2, K_3$ ) mitgenommen. Zur Erzielung eines Minimums von totem Gang wurde die Länge der Spulenwicklung ungefähr ebenso groß gewählt wie die des Kerns.

Die Eisenkerne  $K_1$  und  $K_2$  hatten bei einer Länge von 7,0 cm einen Durchmesser von 1,1 cm;  $K_3$  war 5,0 cm lang und 1,5 cm stark. Alle drei Stück waren gut poliert, die Kanten zur Vermeidung eines Ritzens des Glases sorgfältig abgerundet. Das Gesamtgewicht der mit den Kernen  $K_1, K_2, K_3$  bewegten Systeme betrug einschließlich Eisen je etwa 115 g. Die Spulen  $Sp_1, Sp_2, Sp_3$  waren aus isoliertem Kupferdraht von 1 mm Durchmesser gewickelt, jede hatte 800 Windungen in 8 Lagen.

Die Spulen  $Sp_1$  und  $Sp_2$  wiesen einen lichten Durchmesser von 1,6 cm, einen äußeren von 4,5 cm und eine Länge von — einschließlich Gehäuse — 7,5 cm auf, während die Spule  $Sp_3$  bzw. 2,9; 5,8 und 5,6 cm maß. Die Messinggehäuse der Spulen waren mit dem einen Wicklungsende verbunden und geerdet, so wurde vermieden, daß zwischen dem Metall außen an der Glaswandung (Spulengehäuse) und den Metallteilen innen im Glasrohr eine Spannungsdifferenz bestand. Die Stromzuleitungen zu den Spulen führten über doppelpolige Auschalter und waren, um eine etwaige induktive Wirkung auf die Meßanordnung zu umgehen, verdreht. 5 Amp. übten einen zur Bewegung hinreichenden, 6 Amp. einen von totem Gang fast freien Zug aus. Um zu erreichen, daß die Folien sich bei der Bewegung nicht drehten, bzw. der Eisenkern im Glasrohr sich nicht drehte, war jede Bewegungseinrichtung mittels Vierkantmessing in Nuten geführt, die von Spannringen ( $R_1, R_2, R_3$ ) gehalten wurden.

b) *Die Glühvorrichtung.* Um merkliche Elektrizitätsmengen zu erhalten, mußte man bestrebt sein, möglichst große Folienflächen zu nehmen. Vorversuche hatten ergeben, daß bei  $3,5 \times 0,5$  cm Blättchengröße bis auf  $\pm 0,01$  Volt genau gemessen werden konnte, wenn die dünnen, leicht gespannten Streifen des Metalls (0,01 mm dickes Messing) so weit genähert waren, daß sie sich eben nirgends berührten. Längere Folien zu wählen, verbot die Schwierigkeit, diese noch, ohne daß sie reißen, plan zu spannen; breitere erfordern zum Glühen viel Strom, es sind dicke Zuführungen nötig; auch steigt, wenn eine Erwärmung des Folienhalters vermieden werden soll, mit den größeren Ausmaßen dessen Kapazität. Schon bei 0,5 cm Breite mußten bei einigen und selbst bei einem Hundertstel Millimeter Dicke für Metalle mit großer Leitfähigkeit 20 und mehr Ampere Stromstärke für helles Glühen angewandt werden, so daß Einschmelzen von Platindrähten als Glühelektroden nicht in Frage kam. Es blieb der Ausweg, Kupferdrähte (schließlich wurden 3 mm starke genommen) mittels Bernstein und Siegellack einzukitten. Die Gasleere konnte nun freilich nicht allzu weit getrieben werden, doch ließ sich nach sorgsamer Dichtung der Druck im Entladungsraum auf weniger als  $10^{-4}$  mm Hg sicher erniedrigen.

Die Zuleitung des Glühstromes im Zelleninnern zu den

in der oben beschriebenen Weise beweglichen Blättchen erfolgte, um eine Vergrößerung der Kapazität des Meßsystems und auch, um Isolationschwierigkeiten zu vermeiden, vollständig getrennt von der Kontaktpotential-Meßleitung. Beim Zurückziehen einer Folie legten sich Metallteile des Folienhalters an die in Hörnerform ( $H_1$ ,  $H_2$ ) ausgebildeten Glüh Elektroden an, wie es in Fig. 2 bei der linken Glühfolie an  $H_2$  gezeichnet ist. Die Berührung zwischen Folienhalter und Hörnern war so gut, daß von der ursprünglich zur Verbesserung des Kontaktes geplanten Aufnietung von etwas Platin abgesehen werden konnte. Es war niemals ein Funkenübergang zu beobachten. Als Glühspannung waren 18 Volt 50-periodischer Wechselspannung angelegt, die mittels eines Transformators aus dem allgemeinen 110 Volt-Netz gewonnen wurde. Zur Messung des mit Vorschaltwiderständen einstellbaren Glühstromes diente ein Hitzdrahtamperemeter. In jedem der beiden Glühstromkreise befand sich ein doppelpoliger Umschalter; war der Strom unterbrochen, so lagen die Hörnerelektroden an Erde.

Als Zuführungen zu Elektrometer und Kompensationsvorrichtung dienten schwache Drähte ( $E_1$ ,  $E_2$ ) bzw. Drahtspiralen ( $L_1$ ,  $L_2$ ). Die gesamte Leitungslänge vom Zelleninnern bis zum Elektrometer betrug etwa 1 m. Durch Fadenzug konnte vom Beobachtungsplatz aus mittels Umschalter jede der beiden Glühfolien mit dem Elektrometer, der Kompensationsspannung oder der Erdleitung verbunden werden. Die Prüffolien ließen sich in gleicher Weise an die Kompensationsspannung oder an Erde legen, eine Verbindungsmöglichkeit mit dem Elektrometer war aus Gründen der Einfachheit der Schaltung nicht vorgesehen.

Der Abstand von einer Folie<sup>1)</sup> bis zu dem Bernsteinstück, an dem die zum Halten der Folien dienenden Arme durch Schrauben angebracht waren, betrug 2 cm. Vorversuche hatten ergeben, daß selbst bei Gelbglut des zu untersuchenden Metalls die Erwärmung des Bernsteins nur unbedeutend war, sofern zwischen den einzelnen Glühungen (bis zu 15 Sek.) eine genügende Pause (30–45 Sek.) blieb.

c) Die Prüfungsanordnung. Um sicher zu sein, daß die gemessenen Werte der Kontaktpotentialdifferenzen nicht durch

1) Bei Fig. 2 sind die Ebenen der Folien senkrecht zur Zeichenebene zu denken.

Störungs Ladungen vorgetäuscht oder beeinträchtigt waren, wurde eine Vorkehrung zur Prüfung getroffen. Die zuerst auf Anregung von W. Hallwachs<sup>1)</sup> für die lichtelektrische Forschung verwandte Einrichtung besteht darin, daß man in der Zelle einen Zwilling der zu glühenden Folie anbringt, der selbst ungeglüht bleibt. Dieses Verfahren ließ sich auf die kontaktelektrischen Versuche übertragen. In dem Ansatzrohr  $A$  (vgl. Fig. 2) befand sich ein, wie oben beschrieben, elektromagnetisch durch die Spule  $Sp_3$  bewegbarer Eisenkern  $K_3$ . An ihm war isoliert ein Folienhalter befestigt, dessen Gestalt aus Fig. 2 ersichtlich ist. In den Folienhalter konnte rechts und links je eine Folie ( $P_1$ ,  $P_2$ ) eingezogen werden, die mit Rücksicht auf die Spannbarkeit von gleicher Länge wie die Glühfolien ( $F_1$ ,  $F_2$ ) waren. Hingegen durfte die Breite der Prüfstreifen, da sie ungeglüht blieben, etwas größer gewählt werden (0,7 cm). Schob man  $F_1$  und  $F_2$  auseinander, und wurde nun die Prüfvorrichtung in den Zwischenraum gebracht, so standen dann  $P_1$  und  $F_1$ , und  $P_2$  und  $F_2$  einander paarweise gegenüber. Fig. 2 zeigt eine Konstellation, bei der  $F_1$  zurückgezogen ist,  $P_2$  und  $F_2$  einander genähert sind, so daß etwa gerade die Kontaktpotentialdifferenz  $P_2/F_2$  gemessen werden könnte. Der Durchmesser des Ansatzrohres  $A$  war groß genug (16 mm), daß sich das Prüfsystem weit zurückziehen ließ; eine etwaige Beeinflussung der Glühfolien wurde so umgangen.

Z. B. kann man daraus, daß etwa durch Glühen von  $F_1$  auch  $P_2/F_2$  modifiziert wird, während gleichzeitig  $F_1/P_1$  und  $F_1/F_2$  sich ändern, feststellen, daß diese Variation von  $F_2$  beim Glühen von  $F_1$  durch Strahlung verursacht wird, der  $P_1$  in zurückgezoener Lage nicht oder nur wenig, jedenfalls weniger als  $F_2$  zugänglich ist. Ergäbe sich übrigens die Strahlungswirkung auf die andere Folie als nicht zu vernachlässigen, so könnte man auch die Prüfblättchen während des Glühens zur Sperre der Sicht zwischen  $F_1$  und  $F_2$  schieben.

Neben der auf Strahlung beruhenden Fehlerquelle kam als weitere Störung eine zu erhebliche Wirkung der beim Glühen entwickelten Wärme durch Wärmeleitung nach den der Folie unmittelbar benachbarten Körpern in der Zelle in Betracht. Es konnte so Gasentbindung besonders aus dem

1) W. Hallwachs, a. a. O.

Metall des Folienhalters veranlaßt werden und durch Diffusion Gaszuleitung nach den eben entgasten Stellen. Auch ein solcher Mangel war durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Kontaktpotentialdifferenzen zwischen den vier Folien in Abhängigkeit von Glüh- und Pausendauer bestimmbar. Ebenso mußte sich etwaige Leitfähigkeit des Versuchsraumes, die von Thermionen herrühren könnte, durch Kontrollmessungen feststellen lassen. Auch bei gleichzeitigem Glühen beider Folien erlaubt die Messung der Kontaktpotentialdifferenz gegen die Prüffolien ein Urteil über den Anteil der Wirkung des Glühens jeder Folie an der Variation. Bestehen die Prüflättchen beide aus demselben, von den zwei anderen Streifen verschiedenem Metall — das natürlich nicht einmal glühbar zu sein braucht —, so hat man den Vorteil, daß alle Messungen mit beliebigen Glühfolien untereinander durch Vergleich mit den „Normalen“ in Beziehung gesetzt werden können. Bei den Hauptversuchen wurde in dieser Weise verfahren. Die Prüfstreifen bestanden aus Messing, das auch sonst oft<sup>1)</sup> wegen seiner relativen Konstanz bezüglich der Voltaspannung als Normalmetall gebraucht worden ist.

Die gesamte Apparatur war in einem kugeligen Glasgefäß (20 cm Durchmesser) untergebracht, das zahlreiche Ansätze aufwies. Die Achsen der Ansätze  $G_1$ ,  $G_2$  und  $S_1$ ,  $S_2$  und des zur Aufnahme der Prüfvorrichtung dienenden Rohres  $A$  lagen in einer Ebene (der Zeichenebene der Fig. 2), während die drei Elektrometer- bzw. Kompensationszuführungen  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  etwas tiefer angebracht waren, damit eine Berührung der Spiralen ( $L_1$ ,  $L_2$ ) mit den Elektroden oder den Folien leichter vermeidbar wurde. Die Innenfläche der Kugel war mit einer mittels eingeschmolzenen Platindrahtes erdbaren Silberschicht überzogen. Nicht nur gegen Wاندladungen durch Thermionen, sondern namentlich auch gegen Störungen von außen war dieser Schutz erforderlich. So machte sich die Einschaltung der Bewegungsspulen am Elektrometer bemerkbar, als die Erdung der Zelle zu wünschen übrig ließ. Nach Verbesserung der Kontakte verringerte sich der Einfluß und nahm weiter ab, als die Spulen  $Sp_1$  und  $Sp_2$  mit 3 mm starkem Eisenblech gepanzert waren.  $Sp_3$  konnte frei bleiben,

1) Vgl. z. B. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 23. S. 459—516. 1907.

da diese Spule nicht während einer Messung eingeschaltet zu werden brauchte. Ganz behoben war die Störung erst, als zur Vervollständigung des Schutzes noch die Messingdrahtnetze  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  angebracht wurden. In der Mitte jedes Netzes befand sich ein Loch für die Durchführung der Messingstäbe der bewegten Systeme. Die Netze  $N_1$  und  $N_2$  waren in die Schliffe  $S_1$  bzw.  $S_2$  eingesetzt und wurden von Messingringen gehalten, von denen aus federnd gegen die Glaswandung drückende Drähte den Kontakt mit dem Silberbelag des Hauptgefäßes und dadurch mit der Erdung vermittelten (vgl. Fig. 2). Das Netz  $N_3$  war einfach in das Rohr  $A$  eingeklemmt und berührte unmittelbar den Silberbelag.

Das zur Pumpe führende Rohr zweigte oben über der Mitte der Zelle ab. Symmetrisch zu seiner Achse waren zwei Stellen (kreisrund mit etwa 2 cm Durchmesser — in Fig. 2 nicht mitgezeichnet) im oberen Teil der Kugel unversilbert gelassen worden. Diese „Fenster“ gestatteten, den Versuchsraum zu überblicken. Durch die eine entblößte Stelle beleuchtete eine Lampe das Innere, während über der anderen ein Spiegel so angebracht war, daß vom Beobachtungsplatz aus die Lage der beweglichen Teile, namentlich der Folienabstand verfolgt werden konnte. Zur Erhöhung der Deutlichkeit wurde auch für diese Beobachtung ein Fernrohr verwandt. Durch das Schauloch konnte ferner die Glühelligkeit beobachtet werden. Auch bei der Justierung der Innenteile der Zelle erwies sich die Möglichkeit, in die Kugel hineinzusehen, als vorteilhaft.

Zum Auspumpen der Zelle diente als Hochvakuumpumpe eine Quecksilber-Kondensationspumpe nach Vollmer, als Vorpumpe eine mittels Elektromotor angetriebene Einstiefel-Ölpumpe. Das Vorvakuum bestand in einem Glasballon von 12 Liter Inhalt. Zur Trocknung der Luft waren zwei Phosphor-pentoxydrohre, eins an der Hochvakuumpumpe, eins an der Vorpumpe eingeschaltet. Beim Auspumpen wurde mehrmals Luft eingelassen, die über Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd getrocknet war, nach einigen solchen Durchspülungen gelang es dann, auf  $< 10^{-4}$  mm Hg herunterzukommen und diesen Druck nun auch nach Absperren der Zelle von der Pumpe zu erhalten. Die Absperrung erfolgte durch einen Quecksilberverschluß. Als Druckmesser war

ein elektrisches Vakuummeter von W. C. Heraeus eingebaut, das auf der Messung der von der Gasleere abhängigen Strahlungswirkung einer Lampe auf eine Thermosäule beruhte und die Bestimmung des Druckes bis zu  $10^{-4}$  mm Hg gestattete. Unmittelbar vor der Zelle war die Zuleitung U-förmig gebogen, hier wurden durch feste Kohlensäure in einem Dewargefäß, in welches das U-Rohr 20 cm tief hineinragte, die Dämpfe ausgefroren.

### § 5. Gang der Messung.

Die Vorbehandlung war bei allen Glühfolien die gleiche. Der zurechtgeschnittene Streifen wurde mittels eines in Äther getauchten Wattebausches sorgfältig von etwa anhaftendem Fett befreit, das beim Glühen verkohlen und dadurch als Belag die Messung beeinträchtigen könnte. Bei dieser Säuberung konnte die Folie zugleich geglättet werden. Zur weiteren Reinigung des Metalles diente eine Abspülung von einigen Minuten Dauer in einem Alkoholbad, dann waren die Folien zur Einspannung in den Folienhalter fertig. Obgleich beim Einsetzen möglichst eine Berührung mit der Hand vermieden und nur mit Pinzetten gearbeitet wurde, kam die Folie nochmals in ein Äther- und darauf in ein Alkoholbad. Vor dem Einbringen in die Zelle war noch die Bernsteinisolation des Folienhalters durch vorsichtiges Heranbringen eines Flämmchens von Ladungen zu befreien, bis die erst deutlich sichtbare Anziehung eines feinen Stoffadens ausblieb. Die gleiche Behandlung wie bei den Glühfolien fand auch bei den Prüffolien statt mit der Abweichung, daß diese nicht unter Zuhilfenahme von Watte gewaschen, sondern nur in Äther und Alkohol gespült wurden.

Mit Rücksicht auf die Veränderung der Folienspannung infolge des Glühens war vom Einbau einer Vorrichtung zur Einstellung auf stets gleichen Folienabstand abgesehen worden. Die freie Stelle im Silberbelag gestattete die Bestimmung der besten Annäherung zweier Blättchen. Allerdings konnte nun die Messung der Kontaktpotentialdifferenz nur nach reiner Nullmethode vorgenommen werden, da die einzelnen Elektrometerausschläge wegen der Kapazitätsänderung nicht ohne weiteres untereinander vergleichbar waren. Die Messung erfolgte in der Weise, daß der Blättchenkondensator unter

jedesmaliger Veränderung des Kompensationspotentials so oft aufgezogen wurde, bis kein Ausschlag am Elektrometer mehr erkennbar war.

Die für die Messung so wichtige Trennung der beiden Folien konnte auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden. Entweder wurde die eine Folie durch den Eisenkern mittels bewegter, stromdurchflossener Spule mitgeführt oder die Spule wurde erst zurückgezogen (etwa 2 cm) und bei Stromschluß schnellte der Eisenkern in die Spule; in diesem Falle bewirkte also der Stromschluß unmittelbar die Zurückführung des Blättchens. Das zweite Verfahren erwies sich als überlegen. Der Stromstoß zieht mit kurzem Ruck die Folie zurück und veranlaßt so eine rasche Veränderung der Kondensatorkapazität; der plötzliche Impuls, den hierdurch das Elektrometer erfährt, ist deutlich bemerkbar, sein gut erkennbares Ausbleiben bei Kompensation erleichtert eine saubere Messung. Um eine pendelnde Bewegung des erst durch die Spule hindurch zurückschnellenden Kernes zu vermeiden, wurde der Strom nur ganz kurze Zeit geschlossen. Die Wiederheranführung der Folie geschah durch die bewegte stromdurchflossene Spule.

Um sicher zu sein, daß die Bewegung der Folie keinen Einfluß auf die gemessene Größe der Kontaktpotentialdifferenz ausgeübt hatte, wurde bei den Glühfolien einmal die am Elektrometer liegende bewegt, dann die mit der Kompensationseinrichtung verbundene. Bei den Messungen mit den Prüfolien wurden nur diese bewegt. Als weitere Maßnahme zur Elimination von Fehlern erfolgten die einzelnen Bestimmungen in verschiedenen Bereichen der Kompensationswiderstände.

Zunächst fand eine Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz bei vollem Atmosphärendruck statt, unmittelbar, nachdem die in der oben beschriebenen Weise vorbehandelten Metalle in die Zelle eingesetzt waren. Nun wurde ausgepumpt und bei dem niedrigsten erreichbaren Druck (weniger als  $10^{-4}$  mm Hg) wieder gemessen, so daß ein etwaiger, die Meßgenauigkeit ( $\pm 0,01$  Volt) übersteigender Einfluß des Luftdrucks auf die Kontaktpotentialdifferenz festgestellt werden konnte. Die während der Vorversuche noch vorhandene Gasabgabe des Silberbelags hatte aufgehört, nachdem bei der mehrere Wochen in Anspruch nehmenden Beseitigung von

Störungen möglichst dauernd gepumpt worden war. Trotzdem blieb bei den Hauptversuchen auch nach Erreichung des Druckminimums die Pumpe noch etwa einen Tag lang weiter in Tätigkeit; dann stand die Anordnung abgesperrt eine Nacht über, wobei der Druck nicht über  $10^{-4}$  mm Hg stieg. Nun wurde erneut mehrere Stunden gepumpt und jetzt erst nach nochmaliger Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz zum Glühen übergegangen. Dieses geschah zunächst nur bei einem der beiden Metalle, und zwar so, daß die Folie bei verdunkeltem Versuchsraum eben dunkelrot zu leuchten begann. Nach 15 Sek. wurde der Strom unterbrochen und die Voltaspannung gemessen. Die Pumpenzuleitung war zur Ermittlung der Gasentbindung während des Glühens durch den Quecksilberverschluß abgesperrt. Nun wurde unter gleichzeitigem Pumpen bei etwas hellerer Rotglut weiter geglüht und wieder gemessen, bis die Kontaktpotentialdifferenz sich durch das Glühen nicht mehr änderte. Jetzt erfolgte die Steigerung des Glühstromes bis nahe zur Durchschmelzgrenze der Folie, um auch okkludierte Gase auszutreiben. Wieder wurde von Zeit zu Zeit die Kontaktpotentialdifferenz bestimmt und auch die Drucksteigerung, wenigstens bei der letzten Glühreihe, durch Schließen der Pumpenzuleitung und Ablesen am Vakuummeter ermittelt. Bei der anderen Glühfolie war das Verfahren dasselbe; schließlich wurden beide Metalle gleichzeitig geglüht. Die Zeit vom Abschalten des Glühstroms bis zum Beginn der Messungen betrug etwa 1 Minute.

In dieser Weise verliefen sämtliche Versuchsreihen mit Ausnahme des Metallpaares Pt/Pt, dessen Untersuchung innerhalb eines Tages stattfand.

### § 6. Versuchsergebnisse.

Zur Untersuchung gelangten die Metalle Al, Ni, Cu, Au, Pt; als Prüffolie diente Messing. Al und Cu waren unbekannter Herkunft und Reinheit, Ni Elektrolytnickel, Au und Pt waren als rein von W. C. Heraeus-Hanau bezogen; alle fünf Metalle wiesen hohen Glanz auf. Das Messing war ein seit Jahren ungereinigtes Blech, das von einer dem Augenschein nach gleichmäßigen Oxydschicht bedeckt war. Die Größe einer

freien Folienfläche betrug bei den Glühfolien stets  $36 \times 5 \text{ mm}^2$ , während die freie Fläche der Prüffolien  $36 \times 7 \text{ mm}^2$  maß.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Tab. 1 gibt als Beispiel eine Meßreihe ausführlicher wieder, während Tab. 2 einen Gesamtüberblick über die weiteren Versuche zeigt.

Tabelle 1.

Linke Glühfolie  $\text{Al}_1$ , 0,01 mm stark.Rechte „  $\text{Cu}_1$ , 0,02 mm „ „ $\text{Al}_1/\text{Cu}_1$ .

1	2	3	4	5	6	7
Lfd. Nr.	Behandlung der Folien	Folien an Elektrom.-Komp.		Be- wegte Folie	KPD $M_1/M_1$ Volt	KPD (Mittelwert) Volt
		( $M_2$ )	( $M_1$ )			
1	Folien frisch eingesetzt, Atmosphären- druck	Cu	Al	Al	- 0,16	Al/Cu = + 0,11 Al/Messg. = + 0,11 Cu/Messg. = - 0,04
		Al	Cu	Cu	- 0,16	
		Al	Prf. <sub>l</sub> 1)	Al	+ 0,16	
		Cu	Prf. <sub>r</sub>	Al	+ 0,15	
				Cu	+ 0,13	
2	Zelle ausgepumpt Druck 2) < $10^{-4} \text{ mm Hg}$	Cu	Al	Cu	- 0,04	Al/Cu = + 0,11 Al/Messg. = + 0,11 Cu/Messg. = - 0,04
		Al	Cu	Al	+ 0,18	
		Al	Prf. <sub>l</sub>	Al	+ 0,18	
		Cu	Prf. <sub>r</sub>	Cu	+ 0,15	
		Cu	Al	Cu	- 0,04	
3	desgl. einen Tag später			Al	- 0,17	Al/Cu = + 0,11 Al/Messg. = + 0,11 Cu/Messg. = - 0,04
		Cu	Al	Cu	- 0,17	
		Cu	Prf. <sub>r</sub>	Al	- 0,18	
		Al	Prf. <sub>l</sub>	Al	- 0,04	
		Al	Cu	Cu	+ 0,15	
4	Al einmal mit bis zu 9,0 Amp. geglüht (dunkelrot)			Al	+ 0,18	Al/Cu = + 0,11 Al/Messg. = + 0,11 Cu/Messg. = - 0,04
		Al	Cu	Cu	+ 0,18	
		Al	Cu	Al	+ 0,97	
		Al	Prf. <sub>l</sub>	Al	+ 0,94	
		Cu	Prf. <sub>r</sub>	Al	+ 0,92	
		Cu	Al	Cu	- 0,04	Al/Cu = + 0,11 Al/Messg. = + 0,11 Cu/Messg. = - 0,04
				Cu	- 0,94	
				Al	- 0,95	

1) Prf. bedeutet Prüffolie (Messing, vgl. oben), die Indizes l, r bedeuten links, rechts.

2) Dämpfe stets beim Auspumpen durch  $\text{CO}_2$  ausgefroren.

Bei dem in Tab. 1 niedergelegten Versuch schmolz bei weiterem Glühen mit 9 Amp. die Al-Folie durch. (Die spätere Schmelzstelle war schon vorher bei der ersten Glühung durch einen feinen helleren Strich erkennbar. Die gleiche Erscheinung konnte auch bei anderen Metallen beobachtet werden.) Eine Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz nach dem Abschmelzen war nicht möglich, da das Reststück, das sich mit dem Elektrometer verbinden ließ, zu klein und überdies stark gekrümmt war. Auch in keinem anderen Falle gelang die Messung des Kontaktpotentials eines durchgeschmolzenen Streifens.

Die mikroskopische Betrachtung der durchgeschmolzenen Folien zeigte bei Ni nahe der Durchschmelzstelle ein von dem ungeglühten Metall stark verschiedenes, porös-schwammiges Gefüge, selbst an dem weniger geglühten Enden waren zahlreiche Poren erkennbar. Bei Cu konnte diese Erscheinung nur viel schwächer beobachtet werden, während sie bei Au deutlich, wenn auch nicht so wie bei Ni sichtbar war.

#### § 7. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Für die Zuverlässigkeit der Messungen geben die Kontrollbestimmungen der Kontaktpotentialdifferenzen gegen die Prüffolien eine gute Gewähr. Innerhalb der — aus früher genannten Gründen nicht sehr hohen — Meßgenauigkeit von etwa  $\pm 0,01$  Volt ist das Summationsgesetz der Spannungsreihe überall erfüllt. Es darf somit angenommen werden, daß keine der besprochenen Fehlerquellen merklichen Einfluß ausgeübt hat. Höchstens bei der Versuchsreihe Cu<sub>II</sub>/Au könnte man auf eine Wirkung des Glühens von Cu auch auf Au und die Prüffolien schließen, da sich Au/Mssg. von  $-0,01$  auf  $+0,02$  Volt geändert hat.

Das allen Versuchsreihen gemeinsame Ergebnis ist, daß die Metalle durch das Glühen elektropositiver geworden sind. Vergleicht man unter Beziehung auf die Prüffolien die Kontaktpotentialdifferenzen vor und nach den Versuchen, so erhält man die nachstehende Übersicht. Zur Beurteilung der Anfangsgrößen sind in Reihe 1 die Werte der von Pellat<sup>1)</sup> ermittelten

1) H. Pellat, Thèse de docteur. Nr. 461. 133 S. 1881; Beibl. 5. S. 606. 1881.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5
Metalle	Behandlung der Folien	Kontaktpotentialdifferenzen (Mittelwerte)		
		Volt	Volt	Volt
Ni, 0,025 mm stark; Cu, 0,02 mm stark.	Ni frisch eingesetzt, Atmosphärendruck Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg Ein Tag später; w. o.	Ni/Cu <sub>1</sub> = 0,21 Ni/Cu <sub>1</sub> = 0,23	Ni/Msag. = 0,16 Ni/Msag. = 0,18 unverändert	Cu <sub>1</sub> /Msag. = - 0,06 Cu <sub>1</sub> /Msag. = - 0,07
	Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg, Ni einmal geglüht mit bis zu 19,5 Amp. Pumpe abgesperrt, Vakuum nach dem Glühen $10^{-3}$ mm Hg	Ni/Cu <sub>1</sub> = 0,46	Ni/Msag. = 0,41	Cu <sub>1</sub> /Msag. = - 0,06
	Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg, Cu einmal geglüht mit bis zu 19,0 Amp. Pumpe abgesperrt, Vakuum nach dem Glühen $10^{-3}$ mm Hg	Ni/Cu <sub>1</sub> = 0,17	Ni/Msag. = 0,35	Cu <sub>1</sub> /Msag. = 0,20
	Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg, Cu und Ni je einmal nacheinander w. o. geglüht. Pumpe während des Glühens wirksam	Ni/Cu <sub>1</sub> = 0,08	Ni/Msag. = 0,47	Cu <sub>1</sub> /Msag. = 0,41
	desgleichen		unverändert	
	Ni u. Cu je 3 mal bei 20,5 Amp. geglüht		unverändert	
	Ni u. Cu je 20 mal bei 20,5 Amp. geglüht		unverändert	
	4 Tage später; seit 1 Tag Atmosphärendruck	Ni/Cu <sub>1</sub> = 0,11	Ni/Msag. = 0,26	Cu <sub>1</sub> /Msag. = 0,17
	Vakuum $10^{-4}$ mm Hg		unverändert	
	1 Tag später; Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg		unverändert	
Ni u. Cu je 3 mal abwechselnd bei 21,3 Amp. geglüht	Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg, Cu einmal bei 10,5 Amp. geglüht	Ni/Cu <sub>1</sub> = - 0,19	Ni/Msag. = 0,27	Cu <sub>1</sub> /Msag. = 0,44
	Ni u. Cu je 3 mal abwechselnd bei 21,3 Amp. geglüht		unverändert	

	Ni/Cu <sub>1</sub> = - 0,10	Ni/Messg. = 0,27	Cu <sub>1</sub> /Messg. = 0,44
1 Tag später; Vakuum < 10 <sup>-4</sup> mm Hg. Cu einmal bei 19,5 Amp. geglüht <small>(bei 20,0 Amp. abwechselnd bei 21,3 Amp. geglüht)</small>		unverändert	
Ni u. Cu je 3 mal abwechselnd bei 21,3 Amp. geglüht Bei weiterer Steigerung des Glühstroms bei Ni Ni durchgeschmolzen			Cu <sub>1</sub> /Messg. = 0,41
Vakuum 10 <sup>-4</sup> mm Hg Bei Steigerung des Glühstroms bei Cu Cu durchgeschmolzen			
Al <sub>II</sub> , 0,01 mm stark; Cu <sub>II</sub> , 0,02 mm stark.	Beide Folien frisch eingesetzt. Atmosphärendruck Vakuum 10 <sup>-4</sup> mm Hg 1 Tag später; Vakuum < 10 <sup>-4</sup> mm Hg Vakuum < 10 <sup>-4</sup> mm Hg; Al einmal geglüht bei 9,1 Amp. Pumpe abgesperrt; Vakuum nach d. Glühen 10 <sup>-3</sup> mm Hg Bei weiterem Glühen (9,5 Amp.) Al durchgeschmolzen	Al <sub>II</sub> /Cu <sub>II</sub> = 0,29  Al <sub>II</sub> /Messg. = 0,25 unverändert unverändert Al <sub>II</sub> /Messg. = 0,87	Cu <sub>II</sub> /Messg. = - 0,04   Cu <sub>II</sub> /Messg. = - 0,04 Cu <sub>II</sub> /Messg. = - 0,04
Cu <sub>II</sub> , 0,02 mm stark; Au, 0,01 mm stark.	Au frisch eingesetzt. Atmosphärendruck Vakuum 10 <sup>-4</sup> mm Hg 1 Tag später; Vakuum < 10 <sup>-4</sup> mm Hg Vakuum < 10 <sup>-4</sup> mm Hg; Au einmal geglüht bei 5,8 Amp. (eben dunkelrot). Pumpe abgesperrt; Vakuum nach dem Glühen 10 <sup>-4</sup> mm Hg Vakuum < 10 <sup>-4</sup> mm Hg; Cu einmal geglüht bei 20,0 Amp. Pumpe abgesperrt; Vakuum nach dem Glühen 10 <sup>-3</sup> mm Hg Au 3 mal geglüht bei 6,5 Amp. (Gelbgut) Cu 3 mal geglüht bei 21,0 Amp. (hellrot)	Cu <sub>II</sub> /Au = 0,17 Cu <sub>II</sub> /Au = 0,17 Cu <sub>II</sub> /Au = - 0,01 Cu <sub>II</sub> /Au = 0,42  Cu/Messg. = - 0,04 Cu/Messg. = - 0,04 unverändert Cu/Messg. = - 0,03 Cu/Messg. = 0,45 unverändert unverändert	Au/Messg. = - 0,23 Au/Messg. = - 0,22  Au/Messg. = - 0,01  Au/Messg. = 0,02.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5
Metalle	Behandlung der Folien	Kontaktpotentialdifferenzen (Mittelwerte)		
		Volt	Volt	Volt
$\text{Cu}_{11}$ , 0,02 mm stark; $\text{Au}$ , 0,01 mm stark	<p><math>\text{Cu}</math> 20mal gegläht bei 20,9 Amp., <math>\text{Au}</math> 10mal bei 7,0 Amp. (ganze Folie hellstrahlend). Vakuum <math>10^{-4}</math> mm Hg</p> <p><math>\text{Au}</math> 15 Min. bei 7,0 Amp. dauernd gegläht. Erwärmung der Zelle eben merklich. Vakuum <math>10^{-4}</math> mm Hg. (Pumpe dauernd wirksam)</p>		unverändert	
		$\text{Cu}_{11}/\text{Au} = 0,43$	$\text{Cu}_{11}/\text{Mssg.} = 0,45$	$\text{Au}/\text{Mssg.} = 0,02$
	Vakuum $10^{-4}$ mm Hg	Bei nochmaligem Glühen $\text{Au}$ durchgeschmolzen   Bei weiterem Glühen $\text{Cu}$ durchgeschmolzen		
			$\text{Cu}/\text{Mssg.} = 0,43$	
$\text{Pt}_1$ , 0,01 mm stark, $\text{Pt}_{11}$ , 0,01 mm stark.	Beide Folien frisch eingesetzt. Atmosphärendruck	$\text{Pt}_1/\text{Pt}_{11} = 0,07$	$\text{Pt}_1/\text{Mssg.} = - 0,27$	$\text{Pt}_{11}/\text{Mssg.} = - 0,32$
	Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg	$\text{Pt}_1/\text{Pt}_{11} = 0,06$	$\text{Pt}_1/\text{Mssg.} = - 0,26$	$\text{Pt}_{11}/\text{Mssg.} = - 0,31$
	$\text{Pt}_1$ einmal gegläht bei 4,0 Amp. (Rotglut). Pumpe abgesperrt. Vakuum nach dem Glühen $10^{-4}$ mm Hg	$\text{Pt}_1/\text{Pt}_{11} = 0,05$	$\text{Pt}_1/\text{Mssg.} = - 0,23$	$\text{Pt}_{11}/\text{Mssg.} = - 0,30$
	Vakuum $10^{-4}$ mm Hg. $\text{Pt}_{11}$ einmal gegläht bei 4,0 Amp.	$\text{Pt}_1/\text{Pt}_{11} = 0,00$	$\text{Pt}_1/\text{Mssg.} = - 0,23$	$\text{Pt}_{11}/\text{Mssg.} = - 0,24$
	$\text{Pt}_1$ u. $\text{Pt}_{11}$ abwechselnd gegläht, je 10mal bei 4,7 Amp. Pumpe dauernd wirksam. Vakuum $10^{-4}$ mm Hg	$\text{Pt}_1/\text{Pt}_{11} = 0,00$	$\text{Pt}_1/\text{Mssg.} = - 0,23$	$\text{Pt}_{11}/\text{Mssg.} = - 0,23$
	Beide Folien je 20mal bei 5,9 Amp. gegläht		unverändert	

Kontaktpotentialdifferenzen unter Umrechnung auf Messing als Nullwert beigelegt. Sie beziehen sich auf Metalle in frisch gereinigtem Zustand (mit Tripel geputzt). Für Al, das Pellat nicht untersucht hat, sei bemerkt, daß W. Hallwachs<sup>1)</sup> angibt:  $\text{Al/Cu} = 0,95$ , während die obigen Versuche

$$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_I/\text{Cu} = 0,16 \\ \text{Al}_{II}/\text{Cu} = 0,29 \end{array} \right\} \text{ vor dem Glühen}$$

und

$$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_I/\text{Cu} = 0,95 \\ \text{Al}_{II}/\text{Cu} = 0,92 \end{array} \right\} \text{ nach dem Glühen}$$

des Al ergeben haben.

Tabelle 3.

Metall	Pt <sub>II</sub>	Pt <sub>I</sub>	Au	Cu <sub>I</sub>	Cu <sub>II</sub>	Messg.	Al <sub>I</sub>	Ni	Al <sub>II</sub>	
KPD nach Pellat	-0,32	-0,33		-0,15		0	—	+0,09	—	KPD gegen Messing in Volt
Frisch eingesetzt, Atmosphärendruck	-0,32	-0,27	-0,23	-0,04	-0,04	0	+0,13	+0,16	+0,25	
Vakuum	-0,31	-0,26	-0,22	-0,04	-0,04	0	+0,15	+0,18	+0,25	
Höchstwert nach d. Glühen	-0,23	-0,23	+0,02	+0,44	+0,45	0	+0,92	+0,47	+0,87	

Die Stellung der geglühten Metalle in der Spannungsreihe ist bis auf Al<sub>I</sub> dieselbe geblieben wie vor dem Glühen, die Potentialunterschiede von Metall zu Metall freilich sind verändert; außerdem ist die ganze Reihe nach positiven Potentialen zu verschoben. Eine Wirkung des Evakuierens ist, außer bei Cu und Al<sub>II</sub>, vorhanden, doch ist sie gering. Erklärlich wird sie dadurch, daß die Folien vor dem Ein-

<sup>1)</sup> W. Hallwachs, „Die Lichtelektrizität“. Marx' Handb. d. Radiologie. S. 395. Leipzig 1916.

bringen in die Zelle in Äther und zuletzt in Alkohol gebadet worden waren. Die letzten Spuren des Alkohols dürften erst beim Auspumpen verschwunden sein. Eine Abhängigkeit von der Dauer des niedrigen Drucks konnte in keinem Falle festgestellt werden. Zutritt von Luft erniedrigt die Kontaktpotentialdifferenz wieder, z. B. bei Cu. Auch nach dem Glühen zeigte sich ohne Luftzutritt von außen ein z. T. erhebliches Negativerwerden der Metalle, offenbar dadurch, daß Gase oder Dämpfe, die vom anderen Metall beim Glühen ausgetrieben worden waren, einen Belag bildeten. Andeutungen einer solchen Rückbildung einer Fremdschicht finden sich auch während der einzelnen Meßreihen, indem die letzten Bestimmungen niedrigere Werte ergaben als die ersten.

Das Glühen übte die gleiche Wirkung aus, die im allgemeinen bei mechanischen Reinigungsprozessen eintritt, die Metalle wurden elektropositiver. Fast der ganze Einfluß des Glühens kam beim ersten Male zur Geltung, während die Fortsetzung und Steigerung nichts mehr oder nur noch wenig ausmachte. Beim Aluminium, von dem manche Folien überhaupt nicht geglüht werden konnten, ohne daß sie durchschmolzen, kann ein Urteil über die durch Glühen erreichbare Variation des Kontaktpotentials nicht abgegeben werden; es scheint nicht ausgeschlossen, daß sich noch höhere Werte werden erzielen lassen, wenn es gelingt, Folien etwas stärker oder doch länger zu glühen, ohne daß sie schmelzen. Um die Veränderung des Kontaktpotentials mit dem Glühen in mehreren Stufen erkennbar zu machen, hätte man daran denken können, die Dauer des ersten Glühens kürzer zu bemessen. Doch war gerade beim ersten Glühen, wo die für dunkle Rotglut erforderliche Stromstärke noch unbekannt war, langsames Erhöhen des Glühstroms unter gleichzeitiger Beobachtung des Beginns der sichtbaren Glut geboten. So stellen die insgesamt 15 Sek., während deren Strom durch das Metall floß, fast schon ein Minimum dar.

Das für die Lösung der gestellten Aufgabe, einer Kenntnis des Ausbildungsmechanismus der Kontaktpotentiale näher zu kommen, wichtigste Ergebnis der Versuche besteht darin, daß auch zwischen zwei stark geglühten Metallen, d. h. zwischen Metallen mit sehr reiner Oberfläche, noch eine Kontaktpotentialdifferenz vorhanden ist.

Sowohl kontaktelektrische Untersuchungen<sup>1)</sup> wie auch Messungen anderer Art<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß sich, wenn keine besondere Reinigung im Vakuum vorgenommen worden ist, an jedem Metall eine Wasserhaut<sup>3)</sup> befindet. Auch beim lichtelektrischen Vorgang spielt diese Oberflächenbeladung eine wesentliche Rolle. Die Möglichkeit der Beseitigung des Belags durch Glühen scheint durch lichtelektrische Versuche<sup>4)</sup> sichergestellt. So ist auch im vorliegenden Falle anzunehmen, daß schon durch die ersten Glühungen bei mäßiger Stromstärke die den Folien anhaftende Schicht zum Verdampfen gebracht wurde. Nach der chemischen Theorie der Kontaktpotentiale ist nun die Voltaspannung durch diesen Belag bedingt. Zwischen Metall und Wasserhaut bildet sich nach dieser Auffassung genau so eine Potentialdifferenz aus, wie wenn das Metall in reines Wasser tauchte. So läßt sich das Kontaktpotential eines Metalles geradezu mit seiner Lösungstension identifizieren. Wird nun das Lösungsmittel beseitigt, so kann auch keine Potentialdifferenz mehr bestehen, sonach müßte die Voltaspannung bei belagfreien Metallen Null sein. Die obigen Messungen zeigen jedoch, daß auch dann noch eine Kontaktpotentialdifferenz vorhanden ist. Hieraus würde folgen, daß die chemische Theorie, insoweit sie die ausschließliche Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Fremdschicht an der Oberfläche der Metalle lehrt, nicht ausreichend ist.

In der Literatur liegen allerdings Angaben vor, nach denen der Voltaeffekt durch geeignete Behandlung der Oberfläche zum Verschwinden gebracht werden konnte. J. Brown<sup>5)</sup> fand bei Zn/Cu die Kontaktpotentialdifferenz durch Kochen in Öl von 145° auf wenige Promille ihres Anfangswerts herabgesetzt. H. Greinacher<sup>6)</sup> erzielte auch bei anderen Metallen durch Erhitzen auf 180° und Trocknen mit Phosphorpentoxid in luftverdünntem Raume dasselbe Ergebnis. Im Gegen-

1) Vgl. F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochemie 1916. Nr. 19/20.

2) Vgl. z. B. H. Rohmann, Phys. Zeitschr. 21. S. 417–423. 1920.

3) Vgl. auch W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. S. 641–676. 1904.

4) Vgl. W. Hallwachs, a. a. O. Phys. Zeitschr. 21. S. 561. 1920.

5) J. Brown, Phil. Mag. [6] 5. S. 591–594. 1903.

6) H. Greinacher, a. a. O.

satz zu diesen Versuchen zeigten Messungen Peruccas<sup>1)</sup>, daß trotz äußerster Reinigung und bester Gasleere noch Kontaktpotentialdifferenzen bestehen bleiben können. Die frischen Oberflächen waren hierbei durch Verdampfung gewonnen, gemessen wurde gegen gleichfalls reinstes Quecksilber. Es ergab sich bei einem Vakuum von  $< 10^{-6}$  mm Hg in sauerstoff-, wasserstoff- und kohlenstofffreier Atmosphäre immer noch eine Kontaktpotentialdifferenz, die z. B. bei Sb/Hg 0,26 Volt betrug.

Im Einklang mit den Ergebnissen Peruccas stehen die oben mitgeteilten Versuchswerte. Der Vorteil der Prüfanordnung zeigt sich auch hier wieder deutlich, indem durch sie nicht nur die Änderung des Betrages der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen, sondern auch die z. T. weit größere Verschiebung innerhalb der Spannungsreihe gegenüber den nicht geglühten Folien bestimmt werden konnte. Nach diesen Versuchen ist also nicht die gesamte kontaktelektromotorische Kraft durch die Berührung Metall/Belag und besonders Metall/Wasserhaut bedingt, doch wird man annehmen können, daß der Unterschied des Kontaktpotentials vor und nach der Reinigung durch das Glühen, wie es bei den oben wiedergegebenen Versuchen durchgeführt wurde, chemischen Wirkungen zuzuschreiben ist. Dieser Teil des Kontaktpotentials kann in seiner Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Metalle und des Belags, sowie in seinem zeitlichen Verlauf nach den Gesetzen der elektrolytischen Lösungstension<sup>2)</sup> erklärt werden.

Für die Deutung der nach Beseitigung der Oberflächenschicht noch verbleibenden Kontaktpotentialdifferenz zwischen belagfreien Metallen scheint es zweckmäßig, die beiden großen Erscheinungskomplexe der lichtelektrischen und der glüh-elektrischen Elektronenemission mit heranzuziehen, bei denen der vielfach mit dem Kontaktpotential identifizierte Begriff der Austrittsarbeit eine große Rolle spielt. Während bei der lichtelektrischen und thermischen Elektronenemission ein erheblicher Einfluß der okkludierten Gase festgestellt werden konnte, indem man diese durch systematisches Glühen<sup>3)</sup> ganz

1) E. Perucca, *Compt. rend.* 173. S. 551–554. 1921.

2) Vgl. Krüger, a. a. O.

3) R. Suhrmann, *Ann. d. Phys.* [4] 67. S. 43–68. 1922 und *Zeitschr. f. Physik* 13. S. 17–34. 1923.

oder doch weitgehend austrieb, erwies sich nach den obigen Versuchen das Kontaktpotential als von den okkludierten Gasen unabhängig. Was das unterschiedliche Verhalten entgaster Metalle in berührungselektrischer, lichtelektrischer und glühelektrischer Hinsicht betrifft, so wies bezüglich des Parallelismus zwischen lichtelektrischer Grenzwellenlänge und Kontaktdifferenz bereits W. Hallwachs<sup>1)</sup> darauf hin, daß vielleicht nur ein dritter Faktor beiden Erscheinungen gemeinsam ist. Als solcher dritter Faktor bieten sich die elektrischen Felder an der Oberfläche des reinen Metalls dar. Unter der Annahme derartiger Felder konnte z. B. W. Schottky<sup>2)</sup> verschiedenartige Fälle von Elektronenemission erklären und — wenn auch z. T. nur der Größenordnung nach — rechnerisch verfolgen. Der — soweit die oben beschriebenen Versuche zu schließen gestatten — auch nach Reinigung der Oberflächen zweier Metalle noch verbleibende Teil der Kontaktpotentialdifferenz würde hiernach einfach als durch die Differenz der an den reinen Oberflächen der beiden Metalle bestehenden Felder bedingt anzusehen sein.

Für die Festigung der Anschauungen wären z. B. Versuche über das lichtelektrische, kontaktelektrische und glühelektrische Verhalten von in gleichen Zellen zu gleicher Zeit in gleicher Weise behandelten Metallen wünschenswert. Aber auch schon die Fortsetzung der oben beschriebenen Versuche mit weiteren Metallen, vielleicht auch mit Legierungen, sowie die Untersuchung des Einflusses bestimmter Gase würden gestatten, die angedeuteten Vorstellungen über die Kontaktpotentiale auf breitere Grundlage zu stellen.

### § 8. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die eine Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen gestattet. Die Metalle können einzeln oder gleichzeitig beliebiger Glühung unterworfen werden; durch besondere Schaltung ist die Glühstromzuführung von der Meßleitung getrennt. Die Anbringung einer Prüfvorrichtung im gleichen Entladungsraume ermöglicht die Sicherstellung der Ergebnisse und erlaubt, die gefundenen Werte durch

1) W. Hallwachs, „Die Lichtelektrizität“ a. a. O.

2) W. Schottky, Zeitschr. f. Physik 14. S. 63–106. 1923.

Beziehung auf eine ungeglüht bleibende Normale untereinander zu vergleichen.

2. Zur Untersuchung gelangen Al, Cu, Ni, Au, Pt; als Prüffolie dient Messing. Es ergibt sich, daß die Kontaktpotentialdifferenzen durch bloßes Auspumpen der Zelle wenig variiert werden. Hingegen ist die Wirkung auch nur kurzen Glühens erheblich. Sämtliche geprüfte Metalle werden — ähnlich wie bei mechanischer Reinigung — durch das Glühen positiver. Weiteres Glühen gibt einen nur noch wenig veränderten Wert, der auch durch Steigerung des Glühstroms (bis nahe zum Durchschmelzen der Folie) nicht merklich beeinflusst wird. Ebenso erfolgt durch längeres intermittierendes Glühen und durch Dauerglühen keine Änderung mehr. Die Spannungsreihe der geglühten Metalle ist hinsichtlich der Aufeinanderfolge wesentlich dieselbe geblieben wie vor dem Glühen, sie zeigt sich jedoch gegenüber der Normalen nach positiven Potentialen zu verschoben. Auch die Spannungssprünge zwischen zwei benachbarten Metallen sind, z. T. erheblich, geändert. Z. B. betrug die Kontaktpotentialdifferenz

	Pt/Messing	Au/Messing	Al/Messing
vor dem Glühen . . . . .	— 0,32 Volt	— 0,23 Volt	+ 0,29 Volt
nach dem Glühen . . . . .	— 0,23 Volt	+ 0,02 Volt	+ 0,87 Volt

Da anzunehmen ist, daß die ersten Glühungen den ursprünglich vorhandenen Oberflächenbelag ganz oder doch zu einem beträchtlichen Teile beseitigen, während bei Fortsetzung und Steigerung des Glühens auch die absorbierten Gase angegriffen und wenigstens teilweise ausgetrieben werden, so zeigen die Versuche, daß die Kontaktpotentialdifferenz zwar von der Oberflächenschicht abhängt, aber nicht durch sie allein bedingt ist. Eine Beeinflussung durch die okkludierten Gase ist nicht festgestellt worden.

Auch an dieser Stelle gedenke ich in Dankbarkeit des Hrn. Geheimrats Prof. Dr. W. Hallwachs, der die Anregung zu der vorstehenden Arbeit gab und ihr bis zu seinem Tode alle Unterstützung zuteil werden ließ. Ferner ist es mir ein Bedürfnis, Hrn. Prof. Dr. H. Dember für die stete Förderung der Untersuchung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

(Eingegangen 3. Dezember 1923.)

#### 4. Über die Reflexion und Brechung elektrischer Wellen am geschichteten Medium; von K. Försterling.

Die Rechnungen der nachstehenden Arbeit führten zunächst auf das Problem der Reflexion und Brechung elektromagnetischer Wellen in einem Medium, welches aus einer Reihe planparalleler Schichten von verschiedenem Material besteht. In Fig. 1 seien 1 und 5 homogene Medien, die sich ins Unendliche erstrecken, 3 sei eine beliebige homogene Schicht; die Abschnitte 2 und 4 dagegen mögen noch beliebig viele Schichten enthalten.

Auf die Grenze 1, 2 möge eine ebene Welle auffallen. Alle Amplituden aller Wellen in allen Schichten sind dann proportional der einfallenden Amplitude, wie sich aus der Linearität der Maxwell'schen Gleichungen und Grenzbedingungen ohne weiteres ergibt.

Wir setzen nun voraus, daß alle Medien isotrop und nicht optisch aktiv sind. Dann treten die Komponenten  $\parallel$  und  $\perp$  zur Einfallsebene gesondert in den Hauptgleichungen und Grenzbedingungen auf und können jede für sich behandelt werden.

Es seien  $\omega_h$  und  $n_h$  die komplexen Geschwindigkeiten und Brechungsindices,  $\alpha_h$ ,  $\beta_h$ ,  $\gamma_h$  die komplexen Richtungskosinus. Wir legen die Einfallsebene in die  $XZ$ -Ebene ( $\beta=0$ ) und sehen dann in jeder Schicht zwei Wellen von der Form:

$$\mathcal{H}_h = A_h e^{i\gamma \left( t - \frac{\alpha_h x + \gamma_h z}{\omega_h} \right)}$$

$$\mathcal{B}_h = B_h e^{i\gamma \left( t - \frac{\alpha_h x - \gamma_h z}{\omega_h} \right)},$$

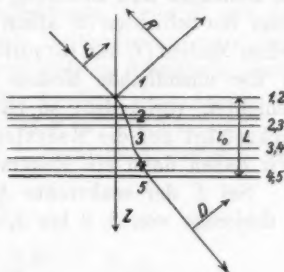


Fig. 1.

deren erste sich also in der Richtung  $+Z$ , die zweite  $\parallel -Z$  fortpflanzt.

Unsere folgenden Betrachtungen gelten sowohl für die Komponenten  $\parallel$  als auch  $\perp$  zur Einfallsebene. Die Komponenten  $\perp$  zur Einfallsebene rechnen wir positiv  $\parallel +y$ , diejenige  $\parallel$  zur Einfallsebene in der in Fig. 1 angegebenen Weise.

Nach dem Gesagten kann man im ersten homogenen Medium die reflektierte Welle  $\mathfrak{B}$ , durch die einfallende  $\mathfrak{A}$ , darstellen durch:

$$\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{A}_1 P$$

und im letzten (fünften) Medium die durchgegangene durch

$$\mathfrak{A}_5 = \mathfrak{A}_1 A.$$

Wir wollen nun die Faktoren  $P$  und  $A$  auf die entsprechenden Koeffizienten  $\epsilon_{13}$  und  $\delta_{13}$  bzw.  $\epsilon_{35}$  und  $\delta_{35}$  zurückführen, die die Reflexion und Brechung in derselben Weise regeln würden, wenn die Schichten (2) allein eingebettet in die beiden unendlichen Medien (1) und (3) vorhanden wären, bzw. die Schichten 4 in die unendlichen Medien 3 und 5. Wären im Ganzen  $n$  Schichten vorhanden, so hätten wir damit das Problem zurückgeführt auf die Reflexion und Brechung an  $n/2$  Schichten. Wir haben dann ein Rekursionsverfahren gewonnen.

Sei  $L$  der senkrechte Abstand der Grenze 1, 2 bis 4, 5,  $l_0$  derjenige von 2, 3 bis 3, 4 (Fig. 1). Wir kürzen noch ab:

$$e^{i\gamma \frac{\gamma_1}{\omega_1} l_0} = e_0$$

und erhalten für die Amplituden  $[\mathfrak{A}_h]_{h_i}$ , d. h. im  $h^{\text{ten}}$  Medium an der Grenze  $h$  gegen  $i$ :

$$[\mathfrak{B}_5]_{45} = [\mathfrak{A}_3]_{34} \delta_{35}; \quad \mathfrak{B}_5 = 0,$$

daher:

$$[\mathfrak{B}_3]_{34} = \epsilon_{35} [\mathfrak{A}_3]_{34}$$

und

$$[\mathfrak{A}_3]_{34} = e_0^{-1} [\mathfrak{A}_3]_{23}; \quad [\mathfrak{B}_3]_{34} = e_0^{+1} [\mathfrak{B}_3]_{23}.$$

Hieraus folgt:

$$[\mathfrak{B}_3]_{23} = e_0^{-1} \epsilon_{35} [\mathfrak{A}_3]_{34} = e_0^{-2} \epsilon_{35} [\mathfrak{A}_3]_{23}.$$

Im homogenen Medium 3 pflanzt sich  $\mathfrak{B}_3 \parallel -Z$  fort und trifft auf die Grenze 2, 3; es gehe dann der Bruchteil  $\mathfrak{B}^*$  hindurch, während  $\mathfrak{A}_3^*$  reflektiert werden. Dann gilt:

$$[\mathcal{U}_3^*]_{23} = \varrho_{31} [\mathcal{B}_3]_{23} = \varrho_{31} \varrho_{35} \epsilon_0^{-2} [\mathcal{U}_3]_{23},$$

$$[\mathcal{B}_1^*]_{12} = \delta_{31} [\mathcal{B}_3]_{23} = \delta_{31} \varrho_{35} \epsilon_0^{-2} [\mathcal{U}_3]_{23},$$

wobei natürlich im allgemeinen  $\delta_{hk} \neq \delta_{kh}$ , und  $r_{hk} \neq r_{kh}$  ist.

Die Welle  $[\mathcal{U}_3 - \mathcal{U}_3^*]$  ist also die vom ersten Medium in das dritte übergetretene; für sie gilt:

$$[\mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_3^*]_{23} = \delta_{13} [\mathcal{U}_1]_{12}$$

und indem man für  $\mathcal{U}_3^*$  seinen Wert einsetzt:

$$[\mathcal{U}_3]_{23} = \frac{\delta_{13}}{1 - \varrho_{31} \varrho_{35} \epsilon_0^{-2}} [\mathcal{U}_1]_{12}$$

und somit für  $\mathcal{U}_5$ :

$$[\mathcal{U}_5]_{45} = \epsilon_0^{-1} \frac{\delta_{13} \delta_{35}}{1 - \varrho_{31} \varrho_{35} \epsilon_0^{-2}} [\mathcal{U}_1]_{12}.$$

Damit haben wir den Faktor  $\Delta$  durch die  $\varrho$  und  $\delta$  in der Tat ausgedrückt.

Wir suchen nunmehr die reflektierte Welle  $\mathcal{B}_1$  zu berechnen. Diese setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Erstens der an den Schichten 2 reflektierten Amplitude, deren Größe sich zu  $\varrho_{13} [\mathcal{U}_1]_{12}$  ergibt, und zweitens dem Anteil, der von der Schicht 3 aus die Schicht 2 in der Richtung  $-Z$  durchsetzt und den wir mit  $\mathcal{B}_1^*$  bezeichnet hatten. Wir haben aber:

$$\begin{aligned} [\mathcal{B}_1]_{12} &= \varrho_{13} [\mathcal{U}_1]_{12} + [\mathcal{B}_1^*]_{12} \\ &= \frac{\varrho_{13} + \varrho_{35} \epsilon^{-2} (\delta_{13} \delta_{31} - \varrho_{13} \varrho_{31})}{1 - \varrho_{31} \varrho_{35} \epsilon_0^{-2}} [\mathcal{U}_1]_{12}. \end{aligned}$$

Damit ist auch der Faktor  $P$  gefunden. Den für  $\Delta$  berechneten Wert kann man noch etwas anders schreiben, indem man die Amplituden auf beiden Seiten auf dieselbe Grenze bezieht. Da

$$\mathcal{U}_1 = A_1 e^{i\nu \left( t - \frac{a_1 x + \gamma_1 z}{\omega_1} \right)}$$

so gilt:

$$[\mathcal{U}_1]_{45} = [\mathcal{U}_1]_{12} e^{-i\nu \frac{\gamma_1}{\omega_1} L}$$

und wir haben:

$$[\mathcal{U}_5]_{45} = [\mathcal{U}_1]_{45} e^{+i\nu \frac{\gamma_1}{\omega_1} L} \epsilon_0^{-1} \frac{\delta_{13} \delta_{35}}{1 - \varrho_{31} \varrho_{35} \epsilon_0^{-2}}.$$

Wir wollen zunächst unsere Schlußformeln in der Weise verifizieren, daß wir die bekannten Reflexionsformeln für den

Fall einer ebenen Platte aus den Fresnelschen Reflexions- und Brechungskoeffizienten an einer Grenzebene zweier homogener Medien aufbauen. An einer solchen gilt:

$$\mathfrak{A}_2 = b_{12} \mathfrak{A}_1 \text{ und } \mathfrak{B}_1 = r_{12} \mathfrak{A}_1,$$

wobei z. B. für die elektrische Komponente  $\parallel$  der Einfallsebene gilt:

$$r_{12} = \frac{n_2 \gamma_1 - n_1 \gamma_2}{n_2 \gamma_1 + n_1 \gamma_2}; \quad r_{21} = -r_{12},$$

$$b_{12} = \frac{2 \gamma_1 n_1}{n_2 \gamma_1 + \gamma_2 n_1}; \quad b_{21} = \frac{2 \gamma_2 n_2}{n_2 \gamma_1 + n_1 \gamma_2}.$$

Hieraus folgt:

$$b_{12} b_{21} - r_{12} r_{21} = 1.$$

Führt man diese Werte in die Schlußformeln  $[\mathfrak{B}_1]_{12}$  und  $[\mathfrak{A}_5]_{45}$  an Stelle der  $\delta$  und  $\varrho$  ein, so erhält man gerade die Formeln für die Reflexion und Brechung an einer ebenen homogenen Schicht zwischen zwei unendlich ausgedehnten Medien.

Indem man so weitergeht, kann man die entsprechenden Gesetze für eine Platte aus einer Reihe homogener Schichten erhalten. Wir wollen aber hier auch den umgekehrten Fall von 5 Medien betrachten, wenn die Schicht 3 verschwindend kleine Dicke  $l_0$  hat, so daß:

$$e^{2i\gamma \frac{\gamma_3}{\omega_3} l_0} = e_0^2 = 1.$$

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Medien (1), (3) und (5) einerseits, die Medien (2) und (4) andererseits die gleichen optischen Konstanten haben; also

$$\omega_1 = \omega_3 = \omega_5 \text{ und } \omega_2 = \omega_4.$$

Ferner sei die Dicke der Schichten (2) und (4) dieselbe =  $l$ . Es gilt dann:

$$\varrho_{12} = \varrho_{31} = \varrho_{55} = \varrho_{53} = \varrho; \quad \delta_{13} = \delta_{31} = \delta_{35} = \delta_{53} = \delta.$$

Wir haben dann zunächst:

$$[\mathfrak{B}_1]_{12} = \frac{\varrho(1 + e_0^{-2}(\delta^2 - \varrho^2))}{1 - \varrho^2 e_0^{-2}} [\mathfrak{A}_1]_{12},$$

$$[\mathfrak{A}_5]_{45} = e^{+i\gamma \frac{\gamma_1}{\omega_1} L} \frac{\delta^2}{1 - \varrho^2 e_0^{-2}} [\mathfrak{A}_1]_{45}.$$

Hierin sind  $\varrho$  und  $\delta$  die Koeffizienten beim Durchgang der Wellen durch eine einfache homogene Schicht, die in ein unendliches Medium eingebettet ist; also:

$$\varrho = \frac{r(1 - e^{-2})}{1 - r^2 e^{-2}}; \quad \delta = e^{-1} \frac{b_{12} b_{21}}{1 - r^2 e^{-2}}.$$

Dabei sind  $r$  und  $b$  wie oben die gewöhnlichen Fresnel'schen Reflexions- und Brechungskoeffizienten, und  $e$  ist eine Abkürzung:

$$e = e^{i\nu \frac{\gamma_2}{\omega_2} l}.$$

Da sich leicht die Relationen:

$$\frac{1}{1 - \varrho^2} = \frac{(1 - r^2 e^{-2})^2}{(1 - r^2)(1 - r^2 e^{-4})},$$

$$\varrho(1 + \delta^2 - \varrho^2) = r(1 - e^{-4}) \frac{1 - r^2}{1 - r^2 e^{-2}},$$

$$b_{12} b_{21} = 1 - r^2$$

finden, so sind:

$$[\mathcal{B}_1]_{12} = \frac{r(1 - e^{-4})}{1 - r^2 e^{-4}} [\mathcal{A}_1]_{12};$$

$$[\mathcal{A}_e]_{45} = e^{i\nu \frac{\gamma_1}{\omega_1} L} e^{-2} \frac{b_{12} b_{21}}{1 - r^2 e^{-4}} [\mathcal{A}_1]_{45}.$$

Dies sind in der Tat die Formeln für die Reflexion und Brechung an einer einzigen Schicht von der Dicke  $2l$ , welche in ein unendliches Medium eingebettet ist.

Jena, 30. November 1923.

(Eingegangen 30. November 1923.)

### 5. *Hautwirkung in Röhren; von K. Försterling.*

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hatte ich näherungsweise den Hochfrequenzwiderstand eines Drahtes, der mit einem leitenden Mantel versehen ist, behandelt. In derselben Weise läßt sich auch der Fall eines Metallrohres, dessen Inneres von einem beliebigen Dielektrikum ausgefüllt ist, erledigen. Da der Skinneffekt eines solchen Rohres eine enge Verwandtschaft mit dem Verhalten eines verkupferten Eisendrahtes zeigt, welches in der erwähnten Arbeit diskutiert war, so möchte ich im folgenden kurz auf diesen Gegenstand eingehen.

Wir müssen uns auch hier auf den speziellen Fall beschränken, daß die Dicke des Metalls  $l$  immer klein neben dem Radius  $\bar{r}$  des Rohres und letzteres hinreichend groß ist. Seien  $\nu$  und  $\tau$  Frequenz und Periode des Wechselstroms,  $\sigma$  Leitfähigkeit (im elektrostatischen Maß),  $\mu$  Magnetisierungskonstante des Metalls und werde die Abkürzung

$$\bar{x} = \bar{r} \frac{\nu}{c} (1 - i) \sqrt{\sigma \tau \mu}$$

eingeführt, so müssen die Besselschen Funktionen  $J(\bar{x})$  und  $K(\bar{x})$  bereits durch ihre asymptotischen Werte ersetzbar sein.

Für die Praxis kommt in erster Linie der Fall in Frage, daß  $\bar{r}/\lambda$  eine sehr kleine Zahl ist. Wir wollen diese Voraussetzung einführen, und annehmen, daß die Phasenverzögerung, welche bei dem (schrägen) Durchlaufen der Zylinderhöhle eintritt, zu vernachlässigen ist. (Genauer gesprochen, es muß

$$J\left(\frac{2\pi\bar{r}}{\lambda_0} \sqrt{\frac{\lambda_0 - \lambda}{2\lambda_0}}\right)^2,$$

wenn  $\lambda$  die Wellenlänge der Drahtwelle,  $\lambda_0$  die Wellenlänge einer freien homogenen Welle gleicher Frequenz ist, mit Eins vertauscht werden können.)

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 67. S. 273. 1899.

Als weitere vereinfachende Annahme führen wir ein, daß der Verschiebungsstrom  $\parallel$  zur Zylinderachse in dem Innern des Zylinders und im Metall gegen den Leitungsstrom zu vernachlässigen ist. Um einen Überblick über die Zulässigkeit dieser Annahme zu gewinnen, betrachten wir für den Augenblick den ungünstigen Fall einer so geringen Metalldicke, daß die Absorption der elektrischen Wellen in ihr vernachlässigt werden kann. Sei  $q_1$  der Querschnitt des Metalls,  $q_2$  der Querschnitt des Rohres, so ist der Verschiebungsstrom:  $\frac{\nu}{c} q_2 \mathcal{E}_x$ ,

der Leitungsstrom  $4\pi \frac{\sigma}{c} q_1 \mathcal{E}_x$ . Es muß also:

$$\frac{\nu q_2}{4\pi \sigma q_1} = \frac{q_2}{2\sigma \tau q_1} \text{ klein, z. B. } 10^{-3} \text{ sein.}$$

Setzen wir für Kupfer rund:  $2\sigma = 10^{18}$ ,  $\tau = 10^{-9}$ , also  $2\sigma\tau = 10^9$ , so haben wir:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{\bar{r}}{2l} = 10^{-3} 2\sigma\tau = 10^6.$$

Unsere Näherung gilt also auch für sehr dünnwandige Röhren.

In dieser Annäherung folgt:

$$\oint_a \mathfrak{H}_\varphi ds = 4\pi J; \quad \oint_i \mathfrak{H}_\varphi ds = 0,$$

wobei das erste Integral längs eines geschlossenen Kreises auf der äußeren Begrenzung des Metallmantels, das zweite auf einem solchen auf der inneren Begrenzung zu nehmen ist. Der Energiestrom, der in die Innenfläche des Metallmantels eintritt, ist demnach für die Längeneinheit:

$$\oint \mathfrak{E}_n df = \oint \mathfrak{E}_n \mathfrak{H}_\varphi ds = \mathfrak{E}_n \oint \mathfrak{H}_\varphi ds = 0.$$

Es tritt also lediglich durch die Außenfläche in das Metall Energie hinein, genau wie bei einem metallischen Draht. Wir kommen also auf die allgemeinen Formeln (14) der früheren Arbeit zurück. Ist die Neigung der elektrischen Kraftlinien durch den komplexen Richtungskosinus  $\gamma = \gamma' + i\gamma''$  gegeben, und sind  $\mu_1$  und  $\epsilon_1$  die Konstanten des Außenraumes, so ergibt sich wieder für den Widerstand  $R$ :

$$R = \frac{2\gamma_1'}{\bar{r}c} \frac{\mu_1}{\sqrt{\epsilon_1}}.$$

Wie dort, haben wir zur Bestimmung von  $\gamma$  die Bedingung, daß vom Draht keine Wellen ins Unendliche weg-eilen dürfen. Diese Überlegungen führen wir wieder für das ebene Problem durch und übertragen die Resultate, wie dort gezeigt, mit guter Annäherung auf unseren zylindrischen Leiter. Wir haben es zunächst mit 5 Medien zu tun (vgl. Fig. 1). Die Medien 2 und 4 sind die Rohrwände von der Dicke  $l$ ; die elektrischen und magnetischen Konstanten der Medien 1 und 5 sind ebenfalls die gleichen, da diese ja zusammen den Außenraum des Zylinders bilden. Sowohl im ersten wie im fünften Medium

fallen Wellen auf den Zylinder bzw. die Platte und durchdringen ihn.

Unsere speziellen Annahmen bringen nun sogleich eine wesentliche Vereinfachung mit sich. Nähert man nämlich 2 homogene Platten einander, so verschwindet der Einfluß der dazwischen liegenden Schicht auf die Fortpflanzung der Wellen, sobald ihr Abstand klein gegen die Wellenlänge wird. Von dieser Überlegung, die in der vor-

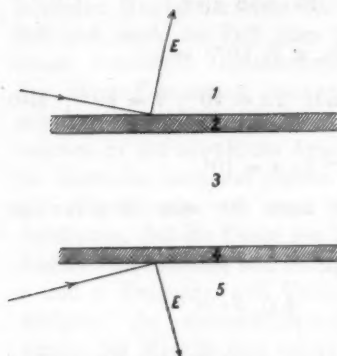


Fig. 1.

stehenden Arbeit mathematisch begründet wurde, machen wir nunmehr Gebrauch, da wir ja angenommen haben, daß  $\bar{r}/\lambda$  sehr klein ist. Der Einfluß des Medium 3 verschwindet dann vollständig auf die Fortpflanzung der Wellen, so daß wir es nun mit der Reflexion und Brechung an einer ebenen Platte von der Dicke  $2l$  in einem unendlichen dielektrischen Medium zu tun haben. Von der Dielektrizitätskonstante des Mediums, welches den Hohlraum des Zylinders erfüllt, ist der Hochfrequenzwiderstand also unabhängig. Wir rechnen im folgenden so, als ob  $\epsilon$  im dritten Medium denselben Wert hätte, wie im ersten und fünften.

Wir nehmen an, daß die elektrische Kraft in der Ebene, welche die Zylinderachse enthält, schwingt, d. h. bei dem ebenen Problem in der Einfallsebene. Für diese Komponente treten

bei einem einfachen Durchgang durch die Grenze von 1 nach 2 die folgenden Fresnelschen Koeffizienten auf:

$$r = \frac{n_2' \gamma_1 - n_1' \gamma_2}{n_2' \gamma_1 + n_1' \gamma_2}; \quad b = \frac{2 \gamma_1 n_1'}{n_2' \gamma_1 + n_1' \gamma_2}$$

und von 2 nach 1:

$$r' = -r, \quad b' = \frac{2 \gamma_2 n_2'}{n_2' \gamma_1 + n_1' \gamma_2}.$$

Hierin sind  $n_h$  die Brechungsindizes,  $n_h' = \frac{n_h}{\mu_h}$  und  $\gamma_h$  der komplexe Richtungskosinus des (komplexen) Einfallswinkels.  $\gamma_2$  kann hierbei Eins gesetzt werden.

Setzen wir ferner:

$$4\pi \sqrt{\sigma \tau \mu} \frac{l}{\lambda} = \eta.$$

$$e^{2i\gamma_2 \frac{\eta}{\omega_2} l} = e^{+(1+i)\eta} = e^{+1},$$

$$\varrho = \frac{r(1 - e^{-2})}{1 - r^2 e^{-2}},$$

$$\delta = \frac{e^{-1} b b'}{1 - r^2 e^{-2}},$$

so findet sich die an der Platte reflektierte Amplitude  $R$  und die durchgegangene  $D$  aus der ein-

fallenden  $E$ , da  $e^{i\gamma_2 \frac{\eta}{\omega_2} 2l} = 1$ :

$$R = \varrho E; \quad D = \delta E.$$

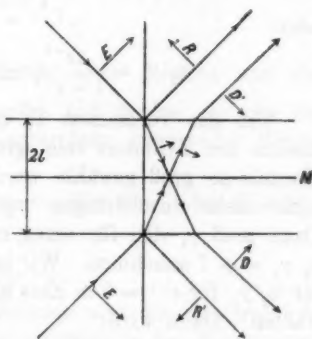


Fig. 2.

Dem Fall der Fortleitung der Wellen durch den Hohlzylinder entspricht es, daß auf beiden Seiten der Platten Wellen auffallen und zwar ist der Vorgang zur Mitte der Platte zu jeder Zeit symmetrisch. Da die Anwendung der Fresnelschen Reflexions- und Brechungskoeffizienten  $r$  und  $b$  in der hier hingeschriebenen Form voraussetzt, daß die Amplituden positiv gerechnet werden, so wie es Fig. 1 zeigt, so haben die Schwingungen in zwei symmetrischen Punkten der Platte zu jeder Zeit dieselbe Phase.

Die auf einer Seite der Platte von der Platte wegeilende Welle setzt sich also zusammen aus der an der Platte reflektierten und der von der anderen Seite her durchgegangenen

Welle. Aus Fig. 1 ergibt sich die resultierende Amplitude derselben zu:

$$(\varrho - \delta) E.$$

Damit diese Welle nicht auftritt, muß sein:

$$\varrho - \delta = 0 \text{ oder: } r(1 - e^{-2}) - e^{-1} b b' = 0.$$

Wir wollen annehmen, daß das Rohr sich im leeren Raum befindet ( $\epsilon_1 = \mu_1 = 1$ ). Da nun  $n_2'$  eine sehr große Zahl neben 1 ist, so kann man wieder 1 neben  $n_2'^2$  vernachlässigen und  $\gamma_2$  durch 1 ersetzen. Dann wird unsere Bedingung einfach:

$$n_2'^2 \gamma_1 - 1 - \frac{e^{-1}}{1 - e^{-2}} 4 \gamma_1 n_2' = 0$$

oder:

$$n_2' \gamma_1 = \frac{2e^{-1}}{1 - e^{-2}} \pm \sqrt{1 + 4 \frac{e^{-2}}{(1 - e^{-2})^2}}.$$

Um das Vorzeichen zu bestimmen, denken wir uns den Radius des Zylinders sehr groß, so daß auch die Dicke des Mantels so groß gewählt werden kann, daß die Wellen ihn nicht mehr durchdringen (vgl. S. 35 der früheren Arbeit). Dann muß  $\gamma_1$  den für einen massiven Draht gefundenen Wert  $n_2' \gamma_1 = +1$  annehmen. Wir haben also, damit unser Ausdruck für  $n_2' \gamma_1$  für  $e^{-1} = 0$  in Eins übergeht, das positive Zeichen zu wählen. Dann wird:

$$n_2' \gamma_1 = \frac{1 + e^{-1}}{1 - e^{-1}} = \frac{\sin \eta - i \sin \eta}{\cos \eta - \cos \eta} = \frac{\sin \eta - \sin i \eta}{\cos \eta - \cos \eta}.$$

Indem wir für  $n_2'$  seinen Wert  $(1 - i) \sqrt{\frac{\sigma_2 \tau}{n_2}}$  einsetzen, erhalten wir:

$$2\gamma_1' = \sqrt{\frac{n_2}{\sigma_2 \tau}} \frac{\sin \eta + \sin \eta}{\cos \eta - \cos \eta}$$

und haben somit den Wechselstromwiderstand  $R = \frac{2\gamma'}{r c}$  bestimmt:

$$R = \frac{1}{r c} \sqrt{\frac{\mu_2}{\sigma_2 \tau}} \frac{\sin \eta + \sin \eta}{\cos \eta - \cos \eta}.$$

Die letzte Formel ist dann identisch mit dem Ausdruck 30 der früheren Arbeit, welche näherungsweise den Hochfrequenzwiderstand eines verkupferten Eisendrahtes darstellt. Diese Übereinstimmung ist keine zufällige.

Wie nämlich aus Fig. 2 folgt, kann man die von unten nach oben durchgetretenen Strahlen durch eine vollständige Reflexion an der Ebene  $M$  ersetzt denken, und zwar müßte bei dieser Reflexion eine Phasenänderung von einer halben Wellenlänge auftreten. Der Reflexionskoeffizient wäre also:

$$\bar{r} = -1.$$

Denken wir uns die Reflexion durch einen Metallspiegel verwirklicht, dessen komplexe optische Konstante  $\bar{n}'$  sei, so würde für eine solche Reflexion, da in unserer Näherung der Einfall senkrecht erfolgt, gelten müssen:

$$\frac{\bar{n}' - n_2'}{\bar{n}' + n_2'} = -1,$$

d. h. es muß:  $\frac{\bar{n}'}{n_2'}$  eine kleine Größe sein. Besteht nun die zu untersuchende Platte aus Kupfer, und denken wir uns die Reflexion durch einen an die Kupferplatte grenzenden Eisenspiegel verursacht, so wäre:

( $\sigma, \mu$  Leitfähigkeit und Magnetisierungskonstante des Eisens):

$$\frac{\bar{n}'}{n_2'} = \sqrt{\frac{\sigma_E}{\sigma_{Cu} \mu_E}}$$

in der Tat eine kleine Zahl. Solange also die Kupferschicht so dick ist, daß die Wellen nicht merklich in den Eisenspiegel eindringen und die Reflexion aus Eisen summarisch in Betracht gezogen zu werden braucht, gibt der verkupferte Eisendraht dieselben Resultate wie ein kupferner Hohlzylinder von gleicher Wandstärke des Kupfers.

Wir wollen jetzt mit dem gewonnenen Ausdruck näher diskutieren, wobei wir der Einfachheit halber  $\mu_2 = 1$  setzen. Wegen:

$$\cos \eta - \cos \eta = \eta^2 \left( 1 + \frac{2}{6!} \eta^4 \dots \right)$$

$$\sin \eta + \sin \eta = 2 \eta \left( 1 + \frac{1}{5!} \eta^4 \dots \right)$$

folgt:

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{r o \sqrt{\sigma \tau}} \frac{2}{\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{180} \eta^4 + \dots \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi r l \sigma} \left\{ 1 + \frac{1}{180} \eta^4 + \dots \right\} \end{aligned}$$

Für kleines  $\eta$  ist  $R$  dem Gleichstromwiderstande des Kupferrohres  $R_0 = \frac{1}{2\pi r l \sigma}$  gleich. Bei  $\eta = 1$  beträgt die Abweichung erst 0,55%, für größere  $\eta$  wächst indessen die Abweichung schnell an. Wir wollen diejenigen Metallstärken  $\bar{l}$  aufsuchen, für die bei gegebener Periode  $\tau$  die Abweichung  $R - R_0$  ein Prozent von  $R_0$  beträgt, für die also:

$$\sqrt{\frac{1}{1,8}} \eta = 1, \quad \eta = 4\pi \sqrt{\sigma_2 \tau} \frac{l}{\lambda} = \sqrt{\frac{8\pi \nu \sigma_2}{c^2}} l$$

ist. Ist der spezifische Widerstand im elektromagnetischen Maß  $w = \frac{c^2}{\sigma}$ , so ist diese Grenzdicke gegeben durch:

$$\left( \eta = \sqrt{\frac{8\pi \nu}{w}} l \right) \quad \bar{l} = \frac{1,16}{4\pi} \sqrt{w \tau}.$$

Für alle  $l < \bar{l}$  ist dann der Hochfrequenzwiderstand bei der Frequenz  $\tau$  fast konstant und gleich dem Gleichstromwiderstand des Rohres. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht für Kupfer- und Manganinröhren ( $\tau$  in Sek.,  $\bar{l}$  in cm):

	$\tau = 10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$
$\bar{l}_{\text{Cu}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
$\bar{l}_{\text{Manganin}} = 6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$

Über den Gültigkeitsbereich der letzten Formeln läßt sich folgendes zusammenstellen. Unsere Entwicklungen setzen (vgl. S. 176) voraus, daß

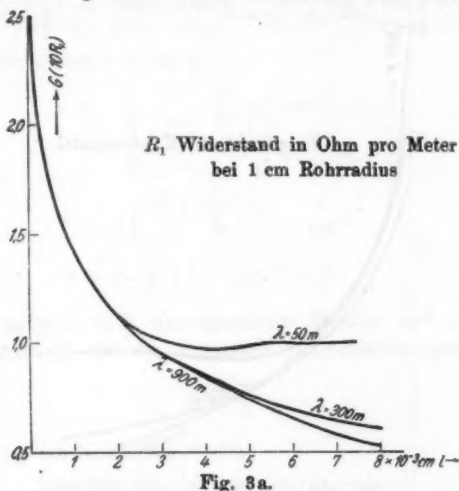
$$\left| \bar{r} \frac{\nu}{c} (1 - i) \sqrt{\sigma \tau} \right| = \bar{r} \sqrt{\frac{8\pi \nu \sigma}{c^2}}$$

groß neben Eins sein soll, so daß bereits die asymptotischen Ausdrücke für die Besselschen Funktionen gelten. Damit indessen ein merklicher Skinneffekt im Rohrmantel zustande kommt, muß  $\eta > 1$  sein, denn sonst ist ja der Wechselstromwiderstand nach der letzten Formel für  $R$  gleich dem Gleichstromwiderstand, falls nur das Verhältnis  $l/\bar{r}$  hinreichend klein ist, so daß der Mantelquerschnitt durch  $2\pi \bar{r} l$  ersetzt werden darf. Für  $\frac{l}{\bar{r}} < \frac{1}{25}$  ist dieser Fehler  $< \frac{1}{50}$ .

Setzen wir einen solchen Rohrquerschnitt voraus, so ist für  $\eta > 1$  der Ausdruck  $\bar{r} \sqrt{\frac{8\pi \nu \sigma}{c^2}} > 25$ ; die asymptotischen

Formeln für die Besselschen Funktionen gelten dann bereits sehr gut. Wir können also sagen: Sobald das Verhältnis Manteldicke zu Rohrradius  $l/\bar{r}$  kleiner als  $1/25$  ist, wird jeder merklich auftretende Skinneffekt durch unsere Formel richtig beschrieben.

Schließlich gibt Fig. 3a die Abhängigkeit des Hochfrequenzwiderstandes bei den 3 Wellenlängen 50, 300 und 900 m in der Abhängigkeit von der Wandstärke des Rohres. Der Rohrradius ist 1 cm gewählt. Der Widerstand des Wechselstroms



für  $\lambda = 900$  m ist in dem gezeichneten Intervall praktisch identisch mit dem Gleichstromwiderstand.

Das Kurvenbild zeigt die größte Ähnlichkeit mit der Fig. 3b, welche der früheren Arbeit entnommen ist, wie es die Theorie erwarten läßt.

Der Unterschied besteht, wie es ja eine einfache Überlegung lehrt, darin, daß beim verkupferten Eisendraht die Widerstände bei verschiedenen Wellenlängen wieder stark voneinander abweichen, wenn die Kupferschicht hinreichend dünn ist; beim Hohlzylinder dagegen bleiben die Widerstände einander gleich, wenn sie einmal bei einer gewissen Dicke identisch geworden sind.

Um also Hochfrequenzwiderstände herzustellen, deren Größe von der Periode des Wechselstroms nahezu unabhängig ist, wird man dünnwandige metallische Hohlzylinder einem verkupferten Eisendraht vorziehen. Das Innere eines solchen Hohlzylinders kann, ohne daß sich der Wert seines Widerstandes ändert, mit einem Dielektrikum ausgefüllt werden, solange nur der Quotient des Rohrdurchmessers dividiert durch die Wellenlänge im Dielektrikum hinreichend klein bleibt. Denn nur in diesem Falle gelten unsere Formeln. Andererseits

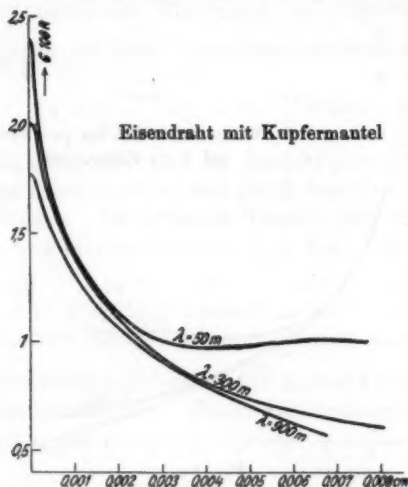


Fig. 3b.

besitzt ein verkupfelter Eisendraht sehr viel günstigere Festigkeitseigenschaften, als ein dünnes Metallrohr mit dielektrischen Inneren, so daß doch vielleicht für viele technische Anwendungen ein verkupfelter Eisendraht zweckmäßiger erscheint, als ein Rohr.

Zum Schluß wollen wir noch den Ausdruck für die „inneren“ Selbstinduktion des Rohres pro Längeneinheit geben. Natürlich hat diese Formel eine Gültigkeit nur in demselben Bereich, wie die oben entwickelten Ausdrücke für den Widerstand. Speziell ist vorausgesetzt, daß die magnetische Energie im Rohrrinnen

außer Betracht bleiben kann. Aus der allgemeinen Formel (15) der früheren Arbeit S. 40 folgt dann für  $\mu_1 = 1$ ,  $n_1 = 1$ :

$$L_i = \frac{2c\gamma_2''}{\bar{r}^2},$$

wobei  $\gamma_2''$  der imaginäre Teil von (vgl. S. 180)

$$\gamma_1 = \frac{1}{n_2'} \frac{\sin \eta + i \sin \eta}{\cos \eta - \cos \eta} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu_2}{\sigma_2 \tau}} (1 + i) \frac{\sin \eta - i \sin \eta}{\cos \eta - \cos \eta}.$$

Also:

$$L_i = \frac{c}{\bar{r}^2} \sqrt{\frac{\mu_2}{\sigma_2 \tau}} \frac{\sin \eta - \sin \eta}{\cos \eta - \cos \eta} = \frac{c}{2\pi \bar{r}} \sqrt{\frac{\mu_2 \tau}{\sigma_2}} \frac{\sin \eta - \sin \eta}{\cos \eta - \cos \eta}$$

und für hinreichend klein  $\eta$ :

$$\begin{aligned} L_i &= \frac{c}{2\mu \bar{r}} \sqrt{\frac{\mu_2 \tau}{\sigma_2}} \frac{\frac{2}{3!} \eta^3 \left(1 + \frac{3!}{7!} \eta^4 \dots\right)}{\eta^3 \left(1 + \frac{2}{6!} \eta^4 \dots\right)} \\ &= \frac{c}{2\pi \bar{r}} \sqrt{\frac{\mu_2 \tau}{\sigma_2}} \cdot \frac{1}{3} \eta \left(1 - \frac{1}{630} \eta^4 \dots\right) \\ &= \frac{2}{3} \mu_2 \frac{l}{\bar{r}} \left(1 - \frac{1}{630} \eta^4 \dots\right) \end{aligned}$$

und für  $\mu_2 = 1$ , d. h. unmagnetische Metalle und  $\eta < 1$  gilt in guter Näherung für die innere Selbstinduktion pro Längeneinheit:

$$L_i = \frac{2}{3} \frac{l}{\bar{r}}.$$

Jena, 30. November 1923.

(Eingegangen 30. November 1923.)

**6. Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung  
von Hrn. Försterling  
„Über die Hautwirkung in Röhren“;  
von Max Wien.**

In den vorstehenden Abhandlungen hat Herr Försterling weitere Beispiele der Anwendung der „optischen“ Methode auf Hochfrequenzprobleme gebracht. Die eigenartige Schlußweise wird manchem fremdartig erscheinen, und er wird vor allem nicht sogleich übersehen können, inwieweit die Ergebnisse nur angenäherte oder strenge Gültigkeit haben.

Es ist daher vielleicht nicht überflüssig, wenn im folgenden die Hautwirkung in Röhren für den Grenzfall langsamer Schwingungen hier nochmals nach der alten elementaren Methode behandelt wird, um das Ergebnis mit dem von Hrn. Försterling vergleichen zu können.

In einer älteren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich für den wirksamen Widerstand beliebig vieler nebeneinandergeschalteter Stromkreise für die Kreisfrequenz  $\nu$ <sup>2)</sup> die Ausdrücke abgeleitet:

$$R = \frac{1}{A} \left( 1 + \nu^2 \frac{AC - B^2}{A^2} + \dots \right),$$

worin

$$A = \sum_a \frac{1}{R_a},$$

$1/A$  also gleich dem Gleichstromwiderstand  $R_0$  ist, und

$$B = \sum_a \sum_\beta \frac{L_{a\beta}}{R_a R_\beta}, \quad C = \sum_a \sum_\beta \sum_\gamma \frac{L_{a\gamma} L_{\beta\gamma}}{R_a R_\beta R_\gamma}$$

und  $R_a, R_\beta, R_\gamma \dots$  die Widerstände der einzelnen Stromkreise,  $L_{a\beta} \dots$  ihre Induktionskoeffizienten sind. Bei der An-

1) M. Wien, Ann d. Phys. 14. S. 13. 1904.

2) Ich halte mich an die Bezeichnungen von Hrn. Försterling.

wendung auf körperliche Leiter verwandeln sich die Summen in Integrale, die in einfachen Fällen auswertbar sind.

Eine Röhre von der Länge  $a$  und den äußeren und inneren Radien  $r_2$  und  $r_1$  wird durch kreisförmige koaxiale Schnitte in Elementarzylinder zerlegt. Der Widerstand eines beliebigen dieser Zylinder ( $\alpha$ ) ist  $R_\alpha = \frac{a}{2\pi\sigma r_\alpha dr_\alpha}$ , sein gegenseitiger Induktionskoeffizient mit einem anderen ( $\beta$ ) ist

$$L_{\alpha\beta} = 2a \ln \frac{2a}{er_\alpha} (r_\alpha > r_\beta).$$

Unter der von Försterling gemachten Voraussetzung, daß die Dicke der Röhre  $r_2 - r_1 = d$  klein ist gegen den Radius  $r_2$ , können die Integrationen durch Reihenentwicklung ausgeführt werden. Es ergab sich:

$$A = \frac{\pi\sigma(r_2^2 - r_1^2)}{a},$$

$$B = \frac{\{\pi\sigma(r_2^2 - r_1^2)\}^2}{a} \left\{ 2 \ln \frac{er_1}{2a} + \frac{2}{3} \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} - \frac{(r_2^2 - r_1^2)^2}{4r_1^4} + \dots \right\},$$

$$C = \frac{\{\pi\sigma(r_2^2 - r_1^2)\}^3}{a} \left\{ 4 \ln^2 \left( \frac{er_1}{2a} \right) + \frac{8}{3} \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} \ln \frac{er_1}{2a} - \left( \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} \right)^2 \ln \frac{er_1}{2a} + \frac{21}{45} \left( \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} \right)^2 - \frac{7}{18} \left( \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} \right)^3 + \dots \right\}.$$

Hieraus das erste Glied der durch die Hautwirkung hervorgerufenen Widerstandsänderung (vgl. oben Formel für  $R$ ):

$$\nu^2 \frac{AC - B^2}{A^2} = \nu^2 \pi^2 \sigma^2 (r_2^2 - r_1^2)^2 \left\{ \left( \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} \right)^2 \frac{1}{45} + \dots \right\}$$

oder, wenn man in erster Annäherung

$$r_2 - r_1 = l, \quad r_2 + r_1 = 2r_1$$

setzt,

$$\nu^2 \frac{AC - B^2}{A^2} = \frac{16}{45} \nu^2 \pi^2 \sigma^2 l^4 + \dots$$

Dies entspricht genau dem ersten Glied

$$\frac{\eta^4}{180} = \frac{(\sqrt{\pi\sigma l})^4}{180} = \frac{16}{45} \nu^2 \pi^2 \sigma^2 l^4$$

des Försterlingschen Ausdrucks für den Grenzfall langsamer Schwingungen.

Es führt also die elementare Methode — allerdings in viel umständlicherer Weise — auch in dem Fall einer Röhre zu dem gleichen Ergebnis, zu dem Herr Försterling durch seine optische Betrachtungsweise gekommen ist.

Es ist zu hoffen, daß diese sehr elegante Behandlung von Hochfrequenzproblemen noch vielfach Anwendung finden wird.

Jena, Physikalisches Institut der Universität,  
November 1923.

(Eingegangen 10. November 1923.)

10.

in  
are  
rch

von  
ird.

